

Série A , N° 809

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

PAUL KIENER

Ingénieur E.S.C.I.L.

Première Thèse

PREPARATION ET PROPRIETES D'ACRYLATES DE CELLULOSE

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Juin 1963 devant la Commission d'Examen

MM. CHAMPETIER Président

WILLEMART

SIGWALT

} Examineurs

Série A , N° 809

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

PAUL KIENER

Ingénieur E.S.C.I.L.

Première Thèse

PREPARATION ET PROPRIETES D'ACRYLATES DE CELLULOSE

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Juin 1963 devant la Commission d'Examen

MM. CHAMPETIER Président

WILLEMART

SIGWALT

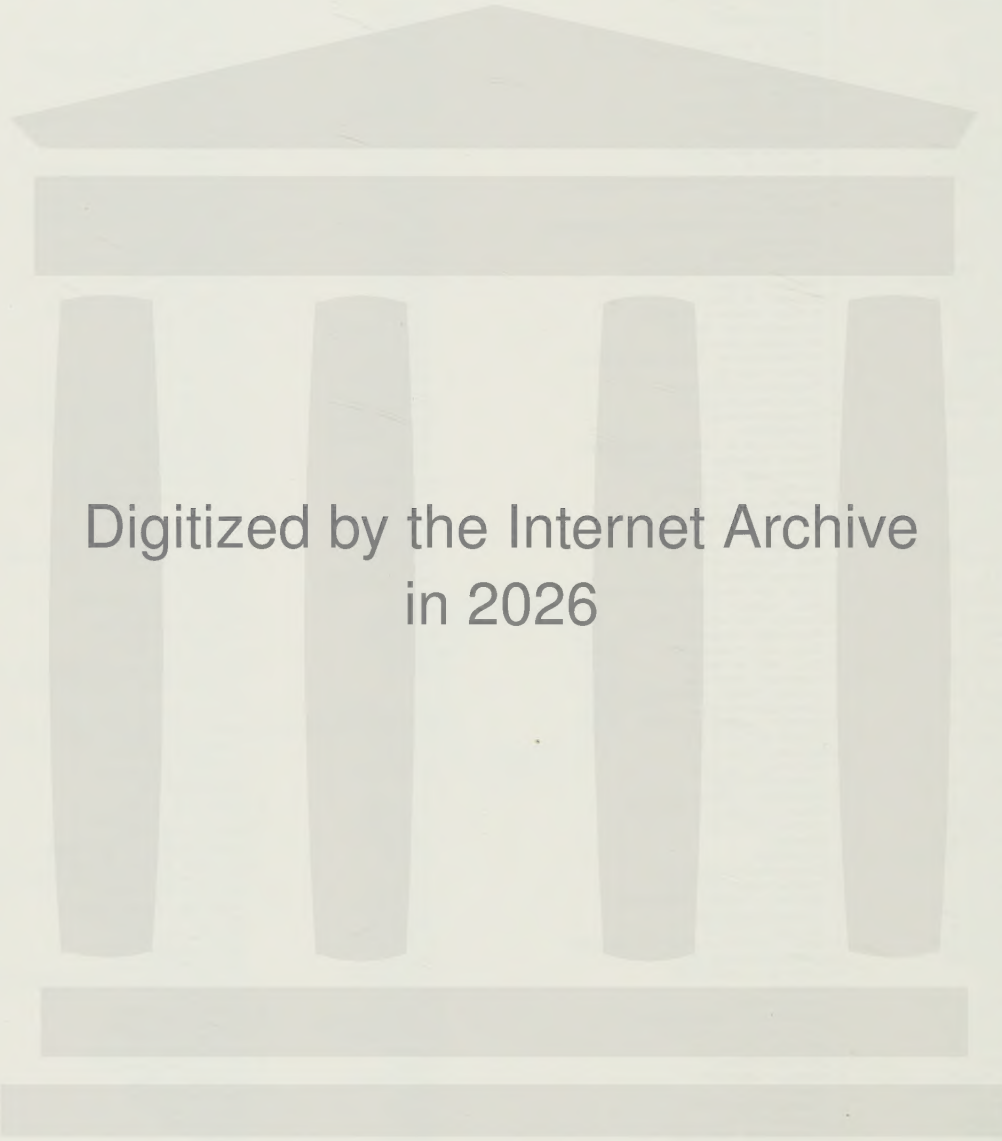
} Examineurs



PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	NOIROT	Evolution des êtres organisés
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	PANNETIER	T Chimie (Orsay)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	POSSOMPES	T Biologie animale (P.C.B.)
PREVOST	T Chimie organique	PULLMANN	Chimie théorique
WYART	T Minéralogie et Cristallogr.	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
TEISSIER	T Zoologie	TONNELAT	Biol. physico-chimique
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)	VILLE	T Econométrie
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
MONNIER	T Physiologie des Fonctions	DODE	T Chimie (Orsay)
PIVETEAU	T Paléontologie	FREYMANN	Physique (S.P.C.N.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	GUINOCHE	T Biol. Vég. (Orsay)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
LAFFITTE	T Chimie Générale	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
COULOMB	T Physique du Globe	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biologie	CHAPELLE	T Physique (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DRACH	T Zoologie	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
EPHROSSI	T Génétique	LUCAS G.	T Géologie
RIVIERE	T Géologie (Orsay)	ALLARD	T Chimie Physique
GAUTHERET	T Biologie (PCB)	BERTHELOT	T Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
R. LUCAS	T Recherches Physiques	BRICARD	T Météorologie
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiol.
ARNULF	T Optique appliquée	FRIEDEL	Physique des Solides (Orsay)
M. MORAND	T Physique Enseignement	M. JULIA	Chimie Organ. Structurale
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	LENDER	Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MAGAT	Physico-chimie des Rayonnements
DANJON	T Astronomie	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
PETIT	T Biologie maritime	MONOD	T Biochimie cellulaire
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	BENOIT	T Physiologie animale (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	DE POSSEL	T Analyse numérique
EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)	CHARLOT	T Chimie analytique
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	LEMEZ	T Physiologie B.M.P.V. (Orsay)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	GUERIN	T Chimie (Orsay)
THELLIER	T Physique du Globe	CHATELET M.	Chimie (P.C.B.)
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	JEAN	Physique (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	MATTLER	T Physique (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale	BERGERARD	Biol. Anim. (S.P.C.N.) (Orsay)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	BERTEIN	Electronique (Orsay)
QUELET	T Chimie organique	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments (Orsay)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	Thermodynamique et Mécanique Physique
CHAMPETIER	T Chimie macromoléc.	ELENBERGER	Géologie appliquée
CUVILLIER	T Micropaléontologie	FRANC	Biologie animale (P.C.B.)
JUNG	T Pétrographie	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique	STOLKOWSKI	Physiologie animale (P.C.B.)
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	ACHER	Chimie Biologique (Orsay)
JACQUINOT	T Spectroscopie (Orsay)	BAUDOUIN	Biologie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BEAUMONT	Biologie animale
DESTOUCHES	T Théories physiques	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
AMIEL	T Chimie des solides	BOURREAU	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
HOCART	T Minéralogie et Cristallogr.	CURIE D.	Physique (M.G.P.)
J.P. MATHIEU	T Recherches Physiques	DURAND-DELGA	Géologie
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)	PREON	Chimie Organique (Orsay)
CHOQUET	T Zoologie (Orsay)	HELLER	Physiologie végétale
FELDMANN	T Théor. des fonctions et Topologie	TORTRAT	Calcul des Probabilités
GUINIER	T Biol. végétale (P.C.B.)	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
JOST	T Physique des solides (Orsay)	MAGNAN	T Physique (P.C.B.)
FORTET	T Physiologie comparée	DAUDEL	Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
SCHWARTZ	T Calcul des Probabilités	Mlle FOURCROY	Biologie Végétale (S.P.C.N.)
CHOUARD	T Calc. diff. et Intégr.	Mme CHOQUET-BRUHAT T	Mécan. Analytique et méca. céleste.
MALAVARD	T Physiologie végétale	Mlle VEIL	Physiologie Générale
BRELOT	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	LWOFF	T Microbiologie
NORMANT	T Calcul différentiel	SIESTRUNCK	T Mécanique physique et Expérimentale
BENARD	T Chimie organique générale	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay)
BUVAT	T Chimie (E.N.S.C.P.)	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
DUGUE	T Botanique (E.N.S.)	CABANNES	T Mécanique générale
SOULAIRAC	T Statistiques mathém.	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay)
ULRICH	T Psychophysique	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
MARECHAL	T Physiologie végétale (E.N.S.)	CAIRE	Géographie phys. et Géolog. Dynamique
KIRRMANN	T Optique théorique et appliquée	COMOLET	T Mécanique des fluides
CHADEFAUD	T Théories chimiques	CORABOEUF	Physiologie animale Orsay
Mlle LE BRETON	T Botanique	DELLOUE	Physique de l'exosphère
SALEM	T Physiologie	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
LELONG	T Mathématiques générales	HOULLON	Biologie animale PCB
DEVILLERS	T Mathématiques générales	JULLEN J.	Chimie SPNCN (Orsay)
EHRESMANN	T Anatomie et Histol. comparées	MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
FRANÇON	T Topologie algébrique	OLIVIER	Antropologie
GLANGEAUD	T Physique (S.P.C.N.)	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
GODEMENT	T Géogr. physique et Géologie dynamique	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
PISOT	T Mathématiques (M.P.C.)	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
ROCH	T Calcul des Probabilités	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
SCHATZMANN	T Géologie	SAMUEL	T Mathém. ENS féminines
TERMIER	T Astrophysique	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
ZAMANSKY	T Paléontologie stratigraphique	THIRY	T Mécanique céleste
LENNUIER	T Mathématiques générales	ABELES	Physique SPSCN
RIZET	T Physique (P.C.B.)	AMAT	Physique PCB
ROUTHIER	T Génétique (Orsay)	AUBON	Géologie
Mme TONNELAT	T Géologie appliquée	Mme BENOIT-GUEUTAL	Physique Nucl. et radioactivité
DIXMIER	T Relativité	BOUIS	Biologie marine (Villefranche/mer)
SOUCHAY	T Mathématiques (MPC)	BRUHAT	T Mathématique MPC
AIGRAIN	T Chimie (P.C.B.)	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
BRUSSET	T Electrotechn. générale	CHABBAL	Physique MGP (Orsay)
M. LEVY	Chimie minérale	DEHEUVELS	T Mathématique Propé (Orsay)
Mme CHAIX	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	D'ESPAGNAT	Physique théorique (Orsay)
Mme HUREL-PY	T Chimie biologique	FURON	Géologie SPNCN
PIAUX	Biol. vég. (P.C.B.)	Mme GANS	T Génétique
BRUN	T Chimie (S.P.C.N.)	GENEVES	Biologie végétale PCB
LEDERER	T Mécanique exper. des Fluides	GUILBERT	Physique (CUS Orléans)
Mme DUBREIL	T Chimie biologique	HUPE	Pétrographie
Mme LELONG	T Mathématiques (Agrég.)	HOLLANDE	T Biologie générale
BELLAIR	T Mathem. (E.N.S.)	LIONS	T Analyse numérique
COTTE	T Géologie (S.P.C.N.)	MAITTE	Chimie PCB
DUBOIS J.E.	T Physique (M.P.C.)	MEYER	Physique propédeutique
LAMOTTE	T Chimie (M.P.C.)	NICOLAS	Géologie appliquée
MICHEL André	T Zoologie (E.N.S.)	PANUGEL	Biologie générale
OLMER	T Chimie Minérale (Orsay)	RAVIER	Pétrographie
ROUAULT	T Chimie Physique	ROSEAU	T Mécanique théor. des Fluides
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	ROUBINE	Electronique
BARCHIEWITZ	T Chimie Physique	SILBER	T Chimie P.C.B.
BROSSEL	T Physique atomique	UEBERSFELD	T Electronique
BUSER	Biologie animale (P.C.B.)	YVON	T Théories Physiques.
CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.)		
CASTAING	T Physique (Orsay)		
CURIEN	T Minéralogie et cristallographie		
MOYSE	T Physiol. Vég. (Orsay)		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550210_0049

A mes parents

A ma femme

A mon fils

A mon maître

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER

Membre de l'Institut.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de la Ville de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, l'intérêt qu'il a bien voulu m'accorder et les précieux conseils qu'il m'a toujours donnés avec la plus grande bienveillance.

Que Monsieur C. LONG, Directeur aux Services Centraux de Recherches de la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, et Monsieur H. de LACHEISSERIE, Ingénieur de ce Service, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je ne peux oublier les encouragements que m'ont apportés Monsieur R. LICHTENBERGER, Directeur du Centre de Recherches de Lyon et Monsieur E. GRIMAUD, Ingénieur de ce Centre. Je tiens à leur témoigner ici toute ma reconnaissance.

Ma gratitude va également à la Société d'Electrochimie dont l'aide matérielle m'a permis d'effectuer ces recherches.

Je remercie également Monsieur J. P. VAIRON et Madame M. GRUMEZ qui ont effectué les spectres de rayons infra-rouges, Madame J. PARROD qui a réalisé les clichés de rayons X et calculé les distances réticulaires des produits cristallins, et enfin Madame A. ASANDEI qui a bien voulu participer à ce travail au cours du stage culturel qu'elle a effectué au Laboratoire.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur A. WILLEMART et Monsieur le Professeur P. SIGWALT d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury de thèse.

Enfin, je ne saurais oublier l'amitié dont m'ont entouré mes camarades. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de ma très vive reconnaissance et de ma sympathie.

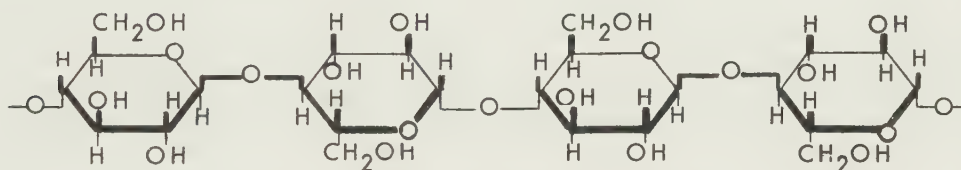
SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>I - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE</u>	2
A - Les esters α -éthyléniques de la cellulose	2
B - Activation de la cellulose	2
C - Analyse chimique des esters cellulosiques	3
1 - Dosage des groupements ester	3
2 - Dosage des groupements hydroxyle	4
<u>II - ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'ANHYDRIDE ACRYLIQUE</u>	6
A - Préparation des réactifs	6
1 - Cellulose	6
2 - Anhydride acrylique	6
B - Estérification de la cellulose	8
1 - Prétraitement acide	8
2 - Prétraitement à inclusion	8
3 - Estérification des linters prétraités	9
C - Absence de greffage sur les groupes acryle	9
D - Pontage des acrylates en cours de préparation	12
E - Etude de la réaction selon le prétraitement, le milieu réactionnel, le catalyseur	13
1 - Influence du prétraitement et du milieu réactionnel	13
2 - Influence de la nature du catalyseur	13
3 - Influence de la quantité de catalyseur	17
<u>III - PROPRIETES DES ACRYLATES DE CELLULOSE</u>	21
A - Aspect physique	21
B - Degré de polymérisation moyen	21
C - Solubilités	24
D - Spectres infra-rouge	25
1 - Etude des spectres infra-rouge d'acrylates simples et des acrylates de cellulose	25

	Pages
2 - Etude de la réticulation	27
E - Spectres de diffraction de rayons X - Structure cristalline	29
1 - Clichés de diffraction de rayons X et distances réticulaires des acrylates de cellulose	29
2 - Construction de la maille cristalline du triacrylate de cellulose	31
F - Polymérisation des acrylates de cellulose	39
1 - Cas des solutions concentrées	40
2 - Cas des solutions diluées	41
G - Propriétés mécaniques	42
IV - <u>ACRYLATES DE CYANOETHYLCELLULOSE</u>	43
<u>CONCLUSION</u>	45
<u>REFERENCES</u>	46

INTRODUCTION

Si de nombreuses substances macromoléculaires naturelles comme la cellulose, la laine ou la soie peuvent être employées telles quelles, il est parfois nécessaire, pour les rendre utilisables, de leur faire subir un traitement chimique modifiant certaines de leurs propriétés. C'est par exemple le cas de la vulcanisation du caoutchouc naturel qui lie les chaînes polyisopréniques les unes par rapport aux autres afin d'éviter le fluage. Mais il peut être intéressant également pour leur utilisation de modifier totalement ces matériaux en ne conservant que leur caractère fondamental de macromolécule. Grâce aux fonctions alcool réparties le long de ses chaînes, la cellulose est probablement l'un de ces matériaux qui se prête le mieux à ces modifications chimiques. Cette possibilité a été largement exploitée et de nombreux dérivés cellulotiques ont été étudiés ; certains ont acquis une importance industrielle notable, en particulier les esters d'acides organiques.



Fragment de macromolécule de cellulose

Par réticulation il est possible de donner à ces dérivés une structure tridimensionnelle, ce qui les rend insolubles, infusibles et plus résistants, mais ce qui ne permet plus de les travailler comme c'est le cas pour les esters de diacides préparés par MALM et FORDYCE (1). Ce passage à la structure tridimensionnelle ne devra donc intervenir qu'après la mise en forme ou l'application du produit.

Une solution intéressante serait de préparer des esters d'acides éthyléniques solubles, qui pourraient former par exemple des vernis qu'il serait possible de réticuler ensuite.

Ces possibilités ayant été peu exploitées jusqu'à présent, nous avons entrepris de les étudier dans le cas des acrylates de cellulose.

Notre exposé comprendra d'abord un rappel bibliographique des quelques travaux effectués dans ce domaine. Nous y avons indiqué ensuite comment la cellulose, composé relativement inerte dans les conditions normales, peut être rendue réactive, ainsi que les méthodes d'analyse des esters formés.

Nous poursuivrons, dans une deuxième partie, par une étude de la réaction d'estérification de la cellulose par l'anhydride acrylique.

Puis nous étudierons dans la troisième partie les propriétés des esters obtenus.

Enfin, avant de conclure, nous dirons quelques mots d'acrylates de cyanoéthylcellulose que nous avons essayé d'obtenir.

I - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

A - LES ESTERS α -ETHYLENIQUES DE LA CELLULOSE

Alors que les publications sur les esters saturés de la cellulose sont fort nombreuses, nous n'avons trouvé que peu de données sur les esters α -éthyléniques, et encore s'agit-il principalement de brevets.

Les premiers datent de 1927 et se rapportent à la préparation de crotonates et d' α -céto-crotonates (2). D'une manière générale, ces esters sont obtenus par action d'un mélange d'acide et d'anhydride crotonique, en présence ou non de solvants et en utilisant comme catalyseur des acides forts comme l'acide sulfurique, l'acide perchlorique ou les acides sulfoniques.

Dans une étude plus récente, ces crotonates furent obtenus en estérifiant par l'anhydride crotonique, en solution dans le chlorure de méthylène, de la cellulose à inclusion de ce solvant, le catalyseur étant de l'acide perchlorique (3). Les esters préparés par cette dernière méthode sont solubles dans divers solvants où ils peuvent se réticuler par chauffage, irradiation ultraviolette ou encore par décomposition de peroxydes. Grâce à leur double liaison, ils donnent des réactions d'addition, par exemple avec les halogènes ou avec l'hexaméthylènediamine. Avec ce dernier composé, il se produit une réaction de pontage donnant des produits insolubles mais souples.

Des propriétés analogues ont été observées par BERLIN et MAKAROVA (4) sur les acétométhacrylates qu'ils ont obtenus par estérification, en présence d'agents alcalins, d'acétates secondaires dissous dans l'acétone, méthode déjà décrite dans un brevet américain antérieur (5). Par estérification directe de la cellulose, ces auteurs n'avaient pu obtenir que le monométhacrylate.

Dans l'utilisation ou la mise en oeuvre de ces esters, le caractère fibreux de la cellulose de départ n'intervient pas, mais il peut être intéressant de le conserver si l'on envisage une application textile. C'est ainsi que des esters cellulosiques insaturés, acrylates, méthacrylates ou crotonates, faiblement substitués, ont été préparés en vue d'obtenir des celluloses modifiées par greffages. En effet, ces esters présentent des doubles liaisons latérales le long de la chaîne susceptibles de réagir ensuite avec un monomère vinylique au cours d'une réaction de polymérisation. La préparation de ces esters est classique : action d'un mélange d'anhydride et d'acide en présence d'anhydride chloracétique et d'acide perchlorique (6).

Ces références, que l'on peut compléter par quelques brevets, sont les seules données vraiment importantes de la littérature qui se rapportent aux esters α -éthyléniques de la cellulose.

B - ACTIVATION DE LA CELLULOSE

Les différents procédés de préparation des esters cellulosiques, aussi bien éthyléniques que saturés, n'utilisent pas l'action directe d'un anhydride d'acide sur la cellulose native. Celle-ci, en effet, réagit très mal avec les agents d'estérification (7) et il faudra donc toujours la rendre réactive par un traitement préalable. Ce dernier a pour but de rendre accessible aux

réactifs d'estérification tous les groupements hydroxyles bloqués par suite des interactions hydrogène s'exerçant le long des chaînes cellulosiques, et d'éviter ainsi une estérification limitée à la surface des fibres.

De nombreuses formules industrielles de prétraitement ont été proposées, en particulier en vue d'obtenir des acétates. Les plus classiques dans ce cas consistent à traiter la cellulose par de l'acide acétique de différentes manières, par exemple immersion et pressage (8) ou imprégnation par des vapeurs de cet acide (9).

A côté de ces formules industrielles, STAUDINGER et DÖHLE (10) ont mis au point une méthode maintenant classique d'activation par gonflement dans un solvant organique. Les celluloses dites "à inclusion" ainsi obtenues ont alors une très bonne réactivité. Nous verrons que ceci se vérifie également dans notre cas.

C - ANALYSE CHIMIQUE DES ESTERS CELLULOSIQUES

Il est possible d'effectuer deux types d'analyses principales sur les esters cellulosiques simples : d'une part le dosage des groupements ester, d'autre part celui des groupements hydroxyle libres.

1 - Dosage des groupements ester

Quatre méthodes différentes peuvent être envisagées :

a) Méthode par hydrolyse

Cette méthode utilise une hydrolyse acide de l'ester, au moyen d'un acide minéral fort. L'acide organique est alors libéré, puis dosé après avoir été séparé du milieu réactionnel. La séparation peut se faire, soit directement par distillation (11) ou entraînement à la vapeur d'eau (12), soit par transformation de l'acide en ester méthylique (13, 14) ou éthylique (15) qui est ensuite distillé.

L'acide libre est dosé par la soude ; l'ester formé par saponification.

Bien que ces méthodes soient précises nous avons renoncé à les employer car l'acide acrylique risquait de se polymériser soit avant, soit après hydrolyse ; il serait alors devenu impossible de le séparer totalement du milieu réactionnel. De plus ces méthodes par hydrolyse de l'ester sont plus longues et plus délicates que celles par saponification.

b) Méthodes par saponification

Elles peuvent se diviser elles-mêmes en trois groupes :

- Méthode d'EBERSTADT. Elle consiste à saponifier un échantillon de l'ester, préalablement gonflé dans un mélange eau-éthanol par une solution aqueuse de soude en excès. Nous décrirons ci-dessous cette méthode plus en détail.

- Saponification par un excès de base en solution alcoolique (16). Mais cette méthode est plus délicate que celle d'EBERSTADT car, lors du titrage en retour, l'alcali ne diffuse que très lentement de la cellulose régénérée (17).

- Saponification en solution. Les deux méthodes précédentes s'effectuent en milieu hétérogène. La réaction de saponification est de ce fait lente et éventuellement incomplète. Pour pallier cet inconvénient, quelques auteurs ont cherché à opérer en milieu homogène dans un solvant

de l'ester, tel que la pyridine (18) ou l'acétone (19). Toutefois le choix du solvant doit tenir compte, non seulement des caractères de solubilité de l'ester de départ, mais aussi de leur évolution au cours de la saponification. C'est ainsi que plus récemment, MALM et ses collaborateurs (20) ont mis au point différentes formules de mélange saponifiant selon l'ester à doser. C'est probablement l'une des meilleures méthodes de détermination des groupements ester pour les produits cellulosiques. Cependant elle ne s'applique qu'à des produits solubles donc de degré de substitution déjà important, et non réticulés. Ce n'était pas toujours notre cas et c'est pour cela que nous avons préféré utiliser la méthode d'EBERSTADT améliorée par GENUNG et MALLATT (16).

Le mode opératoire est le suivant :

Des échantillons de 0,5 g de l'ester séché sont placés dans des erlenmeyers de 150 ml dans lesquels on ajoute 20 ml d'alcool éthylique à 75 %. Ces erlenmeyers, soigneusement bouchés, sont chauffés une demi-heure à 50-60°C. 20 ml d'une solution de soude 0,5 N sont alors ajoutés et le chauffage maintenu encore 15 minutes. Un essai témoin, sans ester, est effectué dans les mêmes conditions. Après chauffage, les erlenmeyers sont conservés bouchés pendant 24 à 48 heures à température ambiante et ils sont agités de temps en temps.

A la fin de cette période, l'alcali en excès est titré en retour avec une solution d'acide chlorhydrique 0,5 N en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur. Le point de virage est noté et on ajoute encore 1 ml d'acide en excès afin de neutraliser la soude pouvant être absorbée par la cellulose régénérée. Au bout de quelques heures cet excès d'acide est neutralisé par de la soude 0,1 N.

Le pourcentage d'acryle est alors donné par la relation :

$$\% \text{ d'acryle} = \frac{(\text{ml d'acide pour le témoin} - \text{ml d'acide pour l'échantillon}) \times N \times 55}{(\text{poids d'échantillon}) \times 10}$$

N : normalité de l'acide.

Le chauffage à 50-60°C est réalisé grâce à une jaquette thermostatique chauffée par un reflux d'alcool méthylique. Pour cela les jaquettes décrites par LAVALOU (21) conviennent parfaitement.

Notons que certains auteurs préfèrent récupérer la cellulose régénérée par la saponification et peser celle-ci après lavage et séchage (22). Il est certain que cette méthode est simple et précise, mais elle implique une récupération totale de la cellulose. Ceci n'aurait pas toujours été possible dans notre cas. En effet, la cellulose régénérée était parfois si fortement dégradée, même en opérant sous azote pour éviter les coupures par oxydation en milieu alcalin (23), que nous l'obtenions sous forme d'une suspension trop fine pour permettre de la récupérer par filtration ou par centrifugation.

2 - Dosage des groupements hydroxyle

Ce dosage dans le cas de la cellulose, ou des esters cellulosiques, est plus délicat que celui des groupements ester.

La méthode la plus classique et la plus simple consiste à acétyler l'échantillon par une solution d'anhydride acétique dans la pyridine. Cette méthode déjà ancienne (24) a été reprise et mise au point dans le cas des dérivés cellulosiques par MALM et ses collaborateurs (25). Dans les conditions opératoires employées par ces auteurs, composition du mélange réactionnel en particulier, les résultats obtenus ne sont corrects que pour des esters de degré de substitution compris entre 1,75 et 3 et solubles dans le milieu réactionnel.

Il existe une méthode plus précise applicable aux esters de degré de substitution élevé. Elle utilise l'action de l'isocyanate de phényle sur les fonctions alcool libres. Le carbamate

ainsi obtenu, est dosé, soit par l'analyse élémentaire de l'azote, soit par la mesure de l'augmentation de poids, soit enfin par spectrophotométrie ultraviolette (26).

Dans notre travail, l'ordre de grandeur des groupements hydroxyle libres pouvant nous suffire, nous avons fait appel à la première méthode. Le mode opératoire indiqué par Malm est le suivant :

L'ester à doser est soigneusement desséché et des échantillons de 0,5 g sont placés dans des erlenmeyers de 150 ml avec 20 ml du réactif acétylant constitué par un mélange de 50 ml d'anhydride acétique dans 950 ml de pyridine soigneusement distillée et contenant le minimum d'humidité. Un témoin sans ester est préparé également dans les mêmes conditions. Le tout est chauffé pendant 24 heures entre 75 et 80°C. Après acétylation, l'excès d'anhydride est décomposé par addition d'eau. Le mélange ainsi obtenu est alors titré par de la soude 0,5 N en suivant la réaction au pH-mètre. Le pourcentage d'hydroxyle libre est donné par la relation :

$$\% \text{ OH libre} = \frac{(\text{ml de soude pour le témoin} - \text{ml de soude pour l'échantillon}) \times N' \times 17}{(\text{poïds d'échantillon}) \times 10}$$

N' : normalité de la soude.

Pour effectuer le chauffage des erlenmeyers, nous avons employé l'appareil utilisé pour le dosage des groupements ester, en faisant refluer de l'acétate d'isopropyle.

II - ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'ANHYDRIDE ACRYLIQUE

A - PREPARATION DES REACTIFS

1 - Cellulose

Nous avons utilisé pour effectuer les estérifications des linters de coton qui nous avaient été fournis par le Service des Poudres.

Nous en avons déterminé le degré de polymérisation moyen par des mesures viscosimétriques :

$$\overline{DP}_v = 1100$$

2 - Anhydride acrylique

Nous avons été obligés de préparer ce réactif qui n'est pas un produit commercial. Nous sommes partis d'acide acrylique commercial à 82% que nous avons purifié par distillation sous pression réduite, en présence de chlorure cuivreux afin d'éviter sa polymérisation :

$$Eb_{20} = 50^\circ C$$

$$n_{25}^D = 1,4197$$

La transformation en anhydride de l'acide obtenu peut se faire alors de deux façons différentes, selon les méthodes classiques.

a) Par déshydratation de l'acide au moyen d'anhydride acétique.

En utilisant un grand excès de ce dernier à la température d'ébullition du mélange on peut obtenir environ 30% d'anhydride mais uniquement dans le cas des acides gras supérieurs selon la réaction :



Cependant ARBUZOVA (28) prétend avoir obtenu ainsi, avec un rendement de 68%, de l'anhydride acrylique en utilisant 1 mole d'anhydride acétique pour 1,35 mole d'acide acrylique, en présence d'acide phosphorique comme catalyseur et de cuivre comme inhibiteur de polymérisation. Nous n'avons pas réussi à retrouver de tels résultats malgré plusieurs essais. Il semble plus vraisemblable, étant donné l'augmentation régulière de la température d'ébullition, qu'il distille, non un corps pur, mais un mélange contenant sans doute un anhydride mixte comme l'avait constaté AUTENRIETH (29).

b) Par action du chlorure de l'acide.

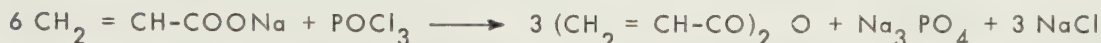
Les autres méthodes d'obtention consistent à faire réagir le chlorure d'acide pur ou formé "in situ" sur l'acide correspondant ou son sel de sodium :





La réaction (I) s'effectue facilement en présence de pyridine (30) ; elle a été récemment appliquée au cas de l'anhydride méthacrylique (31). Néanmoins les manipulations qu'elle exige nous ont contraint à y renoncer en raison du caractère lacrymogène de l'anhydride.

Plusieurs méthodes appliquent la réaction (II). Certaines toutefois présentent des inconvénients qui les rendent peu applicables. C'est ainsi que par suite des risques d'intoxication grave, nous avons rejeté l'action du phosgène sur l'acrylate de sodium (32). Nous avons rejeté également l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acrylate de sodium (33) :



qui demande au départ deux moles d'acrylate de sodium pour une mole d'anhydride obtenu si le rendement est de 100% , car l'acrylate est plus difficile à préparer que le chlorure d'acryle.

Aussi, nous avons préparé l'anhydride acrylique simplement par action directe du chlorure d'acryle sur l'acrylate de sodium (réaction II) selon le mode opératoire suivant :

200 ml de benzène sont ajoutés à 94 g d'acrylate de sodium (1 mole) et à 0,5 g de chlorure cuivreux. Le tout est placé dans un réacteur Pyrex muni d'un dispositif d'agitation énergique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. Le mélange homogénéisé est porté au reflux ; on lui ajoute alors lentement 80 g de chlorure d'acryle (1 mole + 10%). Le tout est encore laissé une demi-heure au reflux après la fin de l'addition.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré sur büchner où le solide est abondamment lavé avec du benzène. Les solutions benzéniques sont ensuite évaporées et le résidu distillé sous vide. L'anhydride passe à 80°C sous 25 mm (40°C sous 2 mm).

Rendement = 60%

$n_D^{25} = 1,4462$

RM calculée = 30,6

trouvée = 30,4

L'acrylate de sodium est préparé en neutralisant la solution commerciale d'acide par une solution de soude concentrée en présence de méthanol.

Le précipité obtenu est ensuite séché à l'étuve à vide.

Le chlorure d'acryle peut être préparé en appliquant plusieurs méthodes classiques d'obtention des chlorures d'acide. Toutefois si l'on utilise l'action du chlorure de thionyle ou de l'oxychlorure de phosphore ou encore du pentachlorure de phosphore sur l'acide acrylique les rendements en chlorure sont assez faibles (34). D'autre part, l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide acrylique préconisée par REHBURG (35) se révèle délicate : la réaction se fait mal, son rendement ne dépasse pas 50% ; en outre, il est difficile de séparer le chlorure d'acryle formé du trichlorure de phosphore car les températures d'ébullition ne diffèrent que de un degré centigrade.

Aussi avons-nous utilisé finalement l'action du chlorure de benzoyle sur l'acide acrylique. Cette méthode a été mise au point par BROWN en 1938 pour divers acides (36) et utilisée par STEMPEL pour l'acide acrylique (34). C'est une méthode simple qui donne directement un produit assez pur, avec un excellent rendement. Nous avons obtenu ainsi jusqu'à 100% de rendement en produit brut. ELLES explique ceci par le fait que l'acide chlorhydrique et le chlorure d'acryle qui se forment :



sont immédiatement éliminés du milieu réactionnel (37). Le mode opératoire est le suivant :

On distille dans un appareil Vigreux de 25 cm de longueur utile, placé sous la hotte, un mélange d'une mole d'acide acrylique et de 2 moles de chlorure de benzoyle en présence d'un peu de chlorure cuivreux. Le chauffage est arrêté quand la température en haut de colonne atteint 85° C. On obtient 65 à 72 g de produit brut. Une simple rectification suffit pour obtenir le chlorure pur qui distille à 75 - 76°C sous la pression normale.

Rendement : 80%

$$n_D^{25} = 1,4320.$$

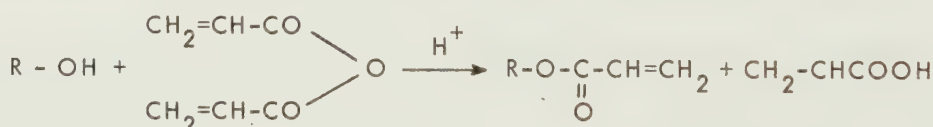
B - ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE

Ainsi que nous l'avons vu, l'estérification de la cellulose ne s'effectue pas en général sur la cellulose brute, insuffisamment réactive, mais sur une cellulose prétraitée. Nous avons employé deux modes de traitement.

Dans le premier, que nous avons appelé "prétraitement acide", les linters sont immergés dans l'acide formique, qui est remplacé ensuite par l'acide acrylique. Le second consiste à inclure dans le réseau cellulosique des solvants non réactifs avec les agents d'estérification selon les techniques mises au point par STAUDINGER et ses collaborateurs.

Pour réaliser l'estérification proprement dite nous avons d'abord essayé d'utiliser un mélange d'acide et d'anhydride acrylique en présence d'acide sulfurique, mais il se produit rapidement une prise en masse du mélange réactionnel, aussi bien en opérant à 45°C qu'à 25°C. Il devient alors impossible d'isoler l'ester qui aurait pu se former. L'hydroquinone, inhibiteur classique, est sans influence sur cette polymérisation. D'après nous, l'hydroquinone serait estérifiée par l'anhydride acrylique et perdrait ainsi son pouvoir inhibiteur.

Il nous a donc fallu diluer les réactifs, et nous avons finalement opéré avec une solution d'anhydride acrylique, soit dans le benzène, soit dans le solvant d'inclusion et en présence de catalyseur. La réaction est alors la suivante :



R représentant la chaîne cellulosique. Le mode opératoire utilisé était le suivant :

1 - Prétraitement acide

3 g de linters sont d'abord grossièrement cardés puis immergés pendant 48 heures en flacon fermé dans de l'acide formique. Au bout de ce temps, ils sont essorés et immergés dans 50 ml d'acide acrylique pur pendant 10 à 15 minutes. Ceci trois fois de suite ; le dernier essorage amenant leur poids entre 6 et 8 g.

2 - Prétraitement à inclusion

La cellulose est d'abord mercerisée dans une solution de soude fraîchement préparée. Pour cela 3 g de linters sont ajoutés à 60 ml de soude à 18% en poids, cette concentration permet en effet d'obtenir le maximum de gonflement de la cellulose (38). L'eau destinée à préparer cette soude a été dégazée par ébullition et barbotage d'azote. On évite ainsi la présence

de gaz carbonique et d'oxygène, ce dernier pouvant oxyder et couper les molécules de cellulose en milieu alcalin (23) ; de même, pendant la mercerisation, nous avons maintenu une atmosphère d'azote dans l'erlenmeyer où elle s'effectuait.

Au bout de trois heures nous détruisons l'alcali-cellulose par lavage avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité et nous effectuons l'inclusion proprement dite en lavant d'abord au méthanol anhydre les linters humides, puis en remplaçant le méthanol par du benzène ou du chlorure de méthylène. La cellulose est alors translucide et nous l'introduisons telle que dans l'appareil à réaction.

3 - Estérification des linters prétraités

L'appareil utilisé pour la réaction est un ballon de Keller, muni d'un dispositif d'agitation énergique et plongé dans un bain d'eau maintenu à 25°C.

La cellulose prétraitée étant placée dans le ballon, on lui ajoute le mélange réactionnel, composé par exemple pour 3 g de cellulose sèche, de :

45 g d'anhydride acrylique
150 ml de benzène anhydre
0,5 ml d'acide sulfurique concentré (36 N).

La quantité d'anhydride acrylique utilisée correspond à 6 fois la quantité stœchiométrique nécessaire pour réaliser le triacrylate. Nous avons toujours utilisé cette proportion.

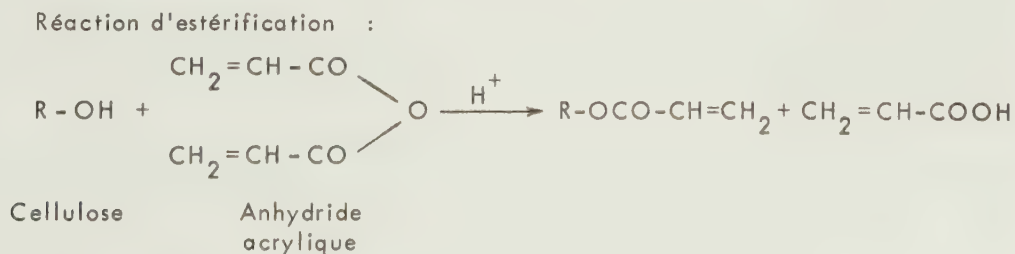
Après réaction, le contenu du ballon est filtré sur un creuset en verre fritté n° 2. Si toutefois l'ester est trop gonflé, ou même dissous, ce qui est parfois le cas si l'on utilise le chlorure de méthylène, il est possible de le dégonfler ou de le précipiter par addition d'hexane.

L'ester est ensuite abondamment lavé avec du benzène ou de l'hexane, jusqu'à disparition de l'odeur acrylique. Puis il est séché sous vide à température ambiante et dosé selon la méthode que nous avons indiquée.

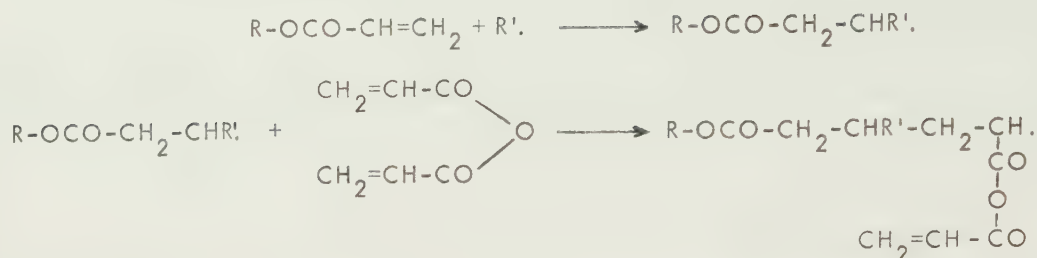
Au début de nos manipulations nous faisons barboter dans le milieu réactionnel de l'azote pur pour éliminer l'oxygène dissous, pensant ainsi éviter l'initiation d'une polymérisation de l'anhydride acrylique. Nous nous sommes aperçus ensuite que cela était inutile et nous avons supprimé ce barbotage.

C - ABSENCE DE GREFFAGE SUR LES GROUPES ACRYLE

Au cours de la réaction d'estérification, des phénomènes de greffage peuvent être envisagés, sur les doubles liaisons des acrylates formés, par copolymérisation avec l'anhydride acrylique présent dans le milieu. Le schéma suivant pourrait résumer ces phénomènes :



Réaction de greffage :



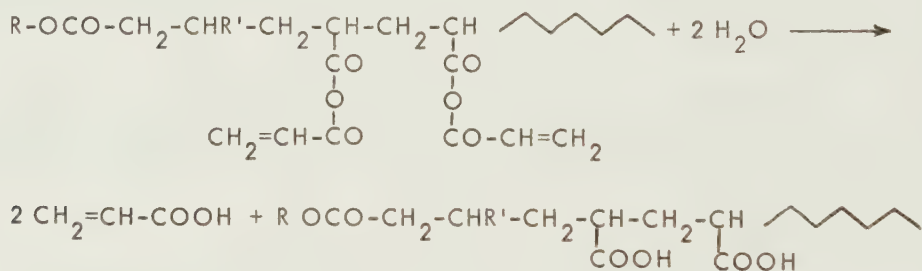
La réaction peut alors se poursuivre et donner naissance à une chaîne greffée.

Néanmoins une telle réaction est peu probable car l'ensemble de l'anhydride acrylique devrait alors se polymériser, soit seul, soit sur les greffons et il se produirait une prise en masse de la substance cellulosique. Or, nous n'avons jamais observé de tels phénomènes dès que nous avons dilué l'anhydride.

De plus, dans tous les esters formés, le pourcentage d'acryle est demeuré inférieur ou égal à celui du triacrylate, ce qui n'aurait sans doute pas été le cas si un greffage était intervenu. Ce pourcentage, déterminé par saponification, aurait dû en effet dépasser de beaucoup cette limite dans certains cas.

Toutefois il convenait de nous assurer de cette absence de greffage de façon plus rigoureuse.

Si nous hydrolysons le produit supposé greffé, nous devons avoir formation d'acide acrylique et d'une chaîne porteuse de groupements acide. Par exemple :



Les groupements acides ainsi apparus sur la chaîne doivent pouvoir être dosés par la soude. L'hydrolyse se traduira donc par une baisse du pourcentage d'acryle dans l'ester, proportionnelle au nombre de groupements acide ainsi créés.

Pour essayer de mettre en évidence un tel phénomène, nous avons opéré de la manière suivante :

Un échantillon d'ester (0,500 g environ), de taux d'acryle préalablement déterminé, est agité pendant une nuit avec 50 ml d'eau à température ambiante. Il est ensuite filtré, lavé à l'eau et séché.

Le produit obtenu est alors divisé en deux parts : sur l'une nous déterminons l'indice d'acide par dosage à la soude, à froid et sur l'autre, l'indice d'ester par la méthode habituelle.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

% d'acryle avant hydrolyse	% d'acryle total après hydrolyse	% d'acryle dosable à froid, après hydrolyse
20,2	21,5	3,4
31,9	21,8	3,3
42,7	41,3	11,8
44,5	43,6	9,2
47	45,7	11,6

Nous observons :

- d'une part une légère baisse du pourcentage d'acryle qui peut être due, comme nous l'avons indiqué, à la coupure des fonctions anhydride et au départ d'acide acrylique libre ;
- d'autre part l'existence d'un indice d'acide notable, mais sans rapport avec la diminution du pourcentage d'acryle.

Ces résultats ne nous permettent pas de conclure. Il est en effet possible de les interpréter sans faire intervenir le greffage. En premier lieu la diminution du pourcentage d'acryle peut être due à une légère décomposition de l'ester. L'odeur piquante de nos produits semble en être une preuve. De plus, il a été reconnu que les acétates de cellulose, non stabilisés et préparés dans des conditions analogues, subissent eux aussi une décomposition (39). En second lieu les produits ayant été lavés à l'eau après hydrolyse, l'indice d'acide ne peut provenir d'acide acrylique de décomposition non éliminé.

La consommation de soude des produits hydrolysés doit être vraisemblablement due à une saponification partielle à froid, car nous n'avons pas observé de point équivalent net au cours du titrage effectué en présence de phénol-phtaléine : la solution ayant viré au rose se décolorait progressivement ensuite. D'autre part, des phénomènes analogues, quoique plus atténués, se produisent avec les acétates commerciaux. Nous avons obtenu par exemple, dans ce cas, les résultats suivants :

% d'acétyle	% d'acétyle dosable à froid
10,6	2,8
28	2,4
35,2	1
36,3	1,4

Cet ensemble de constatations ne permettant pas encore de conclure de façon sûre à l'absence de greffage, nous avons tenu à nous en assurer par une autre méthode : la détermination des hydroxyles libres présents dans les esters. En effet, si le taux d'hydroxyle mesuré est sensiblement égal à celui calculé par différence à partir du pourcentage d'acryle mesuré, nous aurons prouvé ainsi de façon absolue l'absence de greffage.

Nous avons donc déterminé le taux d'hydroxyle sur quelques esters en employant la méthode que nous avons indiquée ci-dessus. Les résultats obtenus sont les suivants :

% d'acryle dans l'ester étudié (1)	% d'hydroxyle		degré de substitution	
	calculé d'après (1)	trouvé (2)	d'après (1)	d'après (2)
49,2	1,09	0,65	2,8	2,88
47,2	2,8	2,33	2,57	2,58
46	3,05	2,1	2,17	2,62
44	4,2	4,7	2,28	2,22
41,3	9,8	5,3	2,05	2,14

Ces résultats montrent que l'on obtient par les deux méthodes de dosage des valeurs sensiblement égales pour le degré de substitution, bien que nous n'ayons pas pu opérer dans les mêmes conditions que MALM. En particulier, les esters que nous avons acétylés devaient être partiellement pontés, et de ce fait se dissolvaient peu dans le mélange acétylant. La précipitation par l'eau nous donnait alors, non une poudre fine, mais essentiellement des agglomérats gonflés retenant du mélange acétylant ce qui faussait le dosage.

D - PONTAGE DES ACRYLATES EN COURS DE PREPARATION

Si, au cours de l'estérification, les acrylates ne donnent pas de greffages, il se peut néanmoins que dans certaines conditions opératoires se produisent des phénomènes de pontage.

Nous avons en effet obtenu, au cours de nos premières manipulations, effectuées sous atmosphère d'azote, des acrylates qui, malgré un degré de substitution élevé, supérieur à 2, demeuraient insolubles dans les solvants habituels des esters cellulotiques. Pensant que des phénomènes de réticulation pouvaient être à l'origine de cette insolubilisation, nous avons tenté de les éviter en opérant en présence d'un inhibiteur des polymérisations acryliques en l'occurrence le chlorure cuivreux, ce qui s'est révélé inefficace. Nous avons résolu le problème en supprimant le barbotage d'azote et en opérant simplement en atmosphère ordinaire. Des essais effectués avec et sans chlorure cuivreux ont donné des résultats identiques ; dans les deux cas les produits étaient solubles dans l'acétone. Il semble donc que ce soit l'oxygène, naturellement présent dans le mélange réactionnel, qui joue le rôle d'inhibiteur. Le fait est d'ailleurs connu, en particulier dans le cas des dérivés acryliques. C'est en se fixant sur les radicaux actifs pour donner des oxydes stables, que l'oxygène pourrait arrêter la croissance des chaînes. C'est ainsi que MELVILLE a montré que des radicaux de méthacrylate de méthyle réagissent beaucoup plus facilement avec ce gaz qu'avec une nouvelle molécule de monomère et donnent un peroxyde dépourvu de pouvoir initiateur (40).

Dans notre cas, en l'absence d'oxygène, l'anhydride en solution ne se polymérisait pas, sans doute en raison de sa dilution. Par ailleurs, l'inefficacité du chlorure cuivreux peut s'expliquer également. Très insoluble en effet, dans le milieu réactionnel, il ne pouvait pénétrer à l'intérieur de la structure cellulotique et empêcher ainsi le pontage.

Nous avons également observé une absence de solubilité plus ou moins grande lorsque nous avons utilisé de l'acide perchlorique comme catalyseur. Il est probable qu'il faille attribuer ce comportement à certains phénomènes d'oxydation dus à cet acide. Nous avons toujours noté par exemple que l'addition de ce catalyseur provoque un brunissement intense du mélange réactionnel, ce qui n'a jamais eu lieu avec l'acide sulfurique.

E - ETUDE DE LA REACTION SELON LE PRETRAITEMENT, LE MILIEU REACTIONNEL, LE CATALYSEUR

Nous avons étudié l'influence de divers facteurs sur la rapidité de la réaction d'estérification de la cellulose.

1 - Influence du prétraitement et du milieu réactionnel

Nous avons commencé à préparer les esters acryliques en faisant subir à la cellulose le "prétraitement acide" puis une estérification en milieu benzénique avec de l'acide sulfurique comme catalyseur. Nous avons pu obtenir ainsi le diacrylate au bout d'environ 5 heures de réaction et le triacrylate au bout d'un temps bien plus long, de l'ordre de 25 heures.

Nous avons donc cherché quelles modifications nous pouvions apporter aux conditions opératoires pour diminuer ce temps de réaction. Il y a évidemment une question de pénétration des réactifs donc de gonflement de la cellulose à améliorer. D'après les travaux de STAUDINGER, les celluloses à inclusion de solvant sont bien plus gonflées, donc beaucoup plus réactives. Aussi avons-nous appliqué cette méthode en utilisant d'abord le benzène comme agent d'inclusion.

Nous avons effectivement noté une augmentation très nette de la vitesse d'estérification. Le diacrylate est obtenu au bout d'environ 2 h. 30 et le triacrylate en 15 heures.

Cette amélioration, dans le cas de la cellulose à inclusion, peut être attribuée à plusieurs facteurs.

a) d'une part l'absence d'acide acrylique qui, comme tous les acides organiques, n'estérifie pratiquement pas la cellulose (41). En outre, cet acide est lié aux groupements hydroxyle par des interactions hydrogène qu'il faudra rompre pour que l'estérification se réalise. Enfin, sa présence tend à s'opposer à l'estérification puisqu'il en est un produit secondaire :



b) d'autre part l'écartement beaucoup plus grand des chaînes macromoléculaires qui permet une diffusion plus rapide des réactifs. En effet KRÄSSIG et SCHROTT (42) ont établi que le gonflement par l'acide formique est beaucoup plus faible, environ le quart de celui produit par l'eau. Or c'est cette dernière qui est initialement utilisée dans les celluloses à inclusion que nous avons estérifiées.

Nous avons ensuite employé le chlorure de méthylène comme agent d'inclusion pour améliorer encore les résultats que nous avons obtenus. En effet ce solvant gonfle le diacrylate qui a tendance à se former et dissout les esters lorsque leur degré de substitution augmente. De ce fait, la diffusion de l'anhydride acrylique dans l'ester est facilitée et la réaction peut conserver une vitesse notable malgré la diminution du nombre de groupements hydroxyle estérifiables. C'est ainsi que nous avons obtenu le diacrylate en une heure et le triester en 5 heures.

2 - Influence de la nature du catalyseur

Divers travaux publiés sur l'estérification de la cellulose indiquent que la vitesse est très fortement augmentée en utilisant l'acide perchlorique comme catalyseur (42, 43, 44). Nous avons réalisé quelques essais en utilisant ce catalyseur. Ils nous ont permis de constater aussi cette très importante augmentation de la vitesse. C'est ainsi par exemple que le triester est pratiquement obtenu en 20 minutes avec 0,3 ml d'acide perchlorique de concentration 10 N.

Nous avons rassemblé nos résultats dans le tableau ci-après. Nous indiquons le pourcentage en groupement acryle dans l'ester et le degré de substitution correspondant en fonction du temps d'estérification, du traitement subi et du catalyseur utilisé.

Le degré de substitution est calculé aisément à partir du pourcentage d'acryle mesuré grâce à la relation (45) :

$$D.S. = \frac{162 \cdot p}{5.500 - 54 p}$$

où p désigne le pourcentage d'acryle dans l'ester.

Rappelons que les mono, di et triacrylates possèdent respectivement un pourcentage d'acryle de 25,3, 47,7 et 51%.

Temps de réaction en		(1)		(2)		(3)		(4)		(5)
heures	minutes	p	DS	p	DS	p	DS	p	DS	p
	20							51	3	
1				28,2	1,14	36,8	2,37			
2		16,3	0,57	32,4	1,40					
3		21,6	0,81	42,4	2,1	48,5	2,73			
4		36	1,64							
5		(39,4	1,84	44	2,28	51	3			
		(42,7	2,1							
6	30	47	2,57							
7				47,2	2,5					
8	15			50	2,89					
8	30	46	2,47							1
17		49,2	2,80							
27	30	51,4	3,05							

Légende :

Colonne	Prétraitement	Solvant d'estérification	Catalyseur	Volume de catalyseur pour 3 g de cellulose
(1)	Acide ($\text{HCOOH} + \text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$)	Benzène	Acide sulfurique	0,5 ml
(2)	Inclusion de benzène	Benzène	Acide sulfurique	0,5 ml
(3)	Inclusion de chlorure de méthylène	Chlorure de méthylène	Acide sulfurique	0,5 ml
(4)	Inclusion de chlorure de méthylène	Chlorure de méthylène	Acide perchlorique	0,3 ml
(5)	Mercerisée et séchée	Benzène	Acide sulfurique	0,5 ml

Ces résultats sont reportés sur les figures 1 et 2.

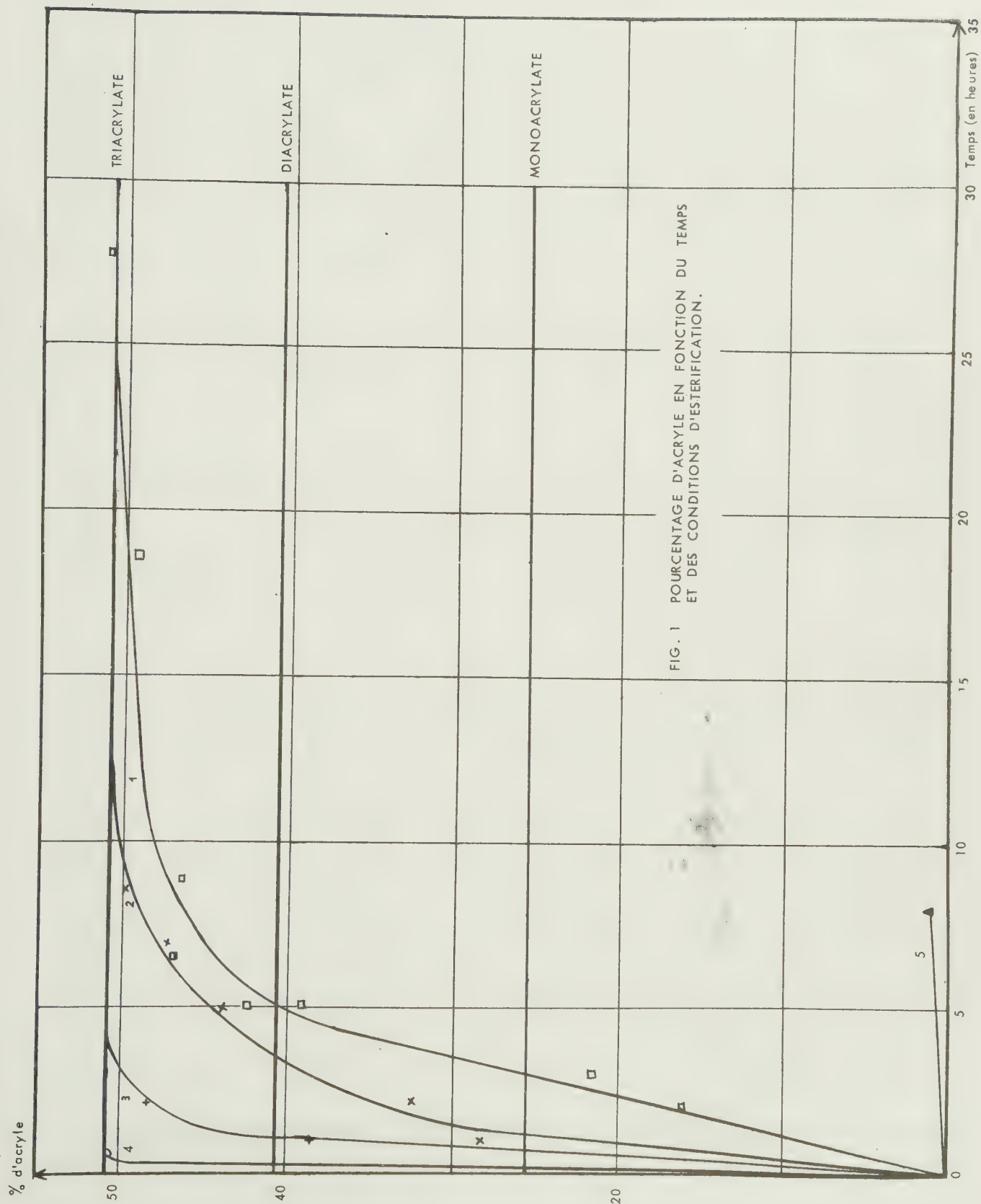
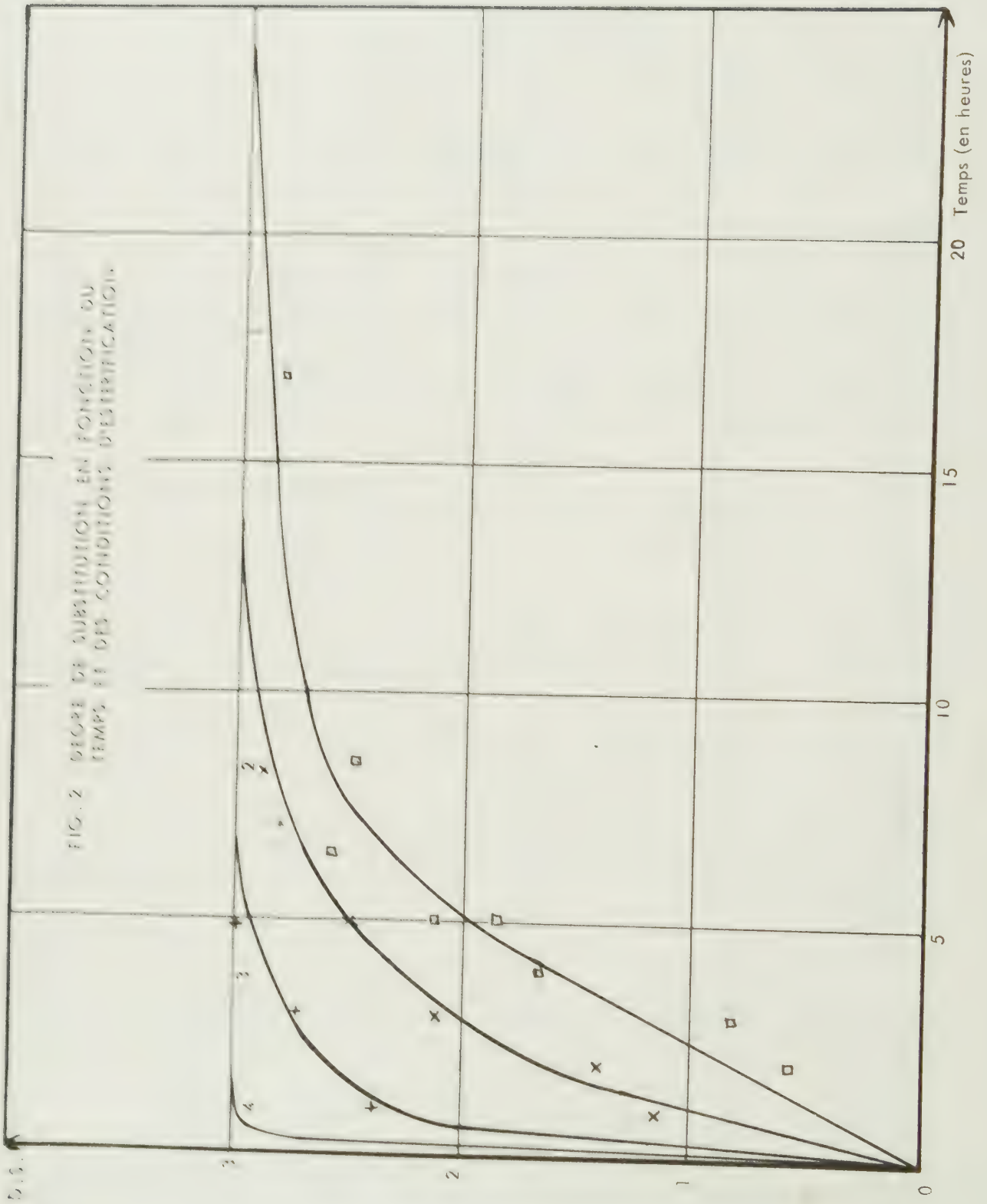


FIG. 2 DECROÎSE DE SUBSTITUTION EN FONCTION DU
TEMPS ET DES CONDITIONS D'ESTRIFICATION.



3 - Influence de la quantité de catalyseur

Nous pouvons remarquer que les esters cellulosiques que nous avons obtenus l'ont été avec des quantités relativement importantes de catalyseur : 0,5 ml d'acide sulfurique, 0,3 ml d'acide perchlorique pour 3 g de cellulose, ce qui est inhabituel. Des dégradations notables de la chaîne cellulosique, dues probablement à ces acides, ayant lieu au cours de l'estérification, il était intéressant d'essayer de les atténuer en diminuant la quantité de catalyseur dans la mesure où cela n'entraînait pas une trop forte baisse du degré d'estérification. Aussi avons-nous étudié l'influence du volume de catalyseur sur le degré de substitution de la cellulose. Pour cela, nous avons traité divers échantillons de cellulose à inclusion de chlorure de méthylène dans les mêmes conditions d'estérification que précédemment, en faisant varier la quantité de catalyseur.

Nous avons tout d'abord examiné le cas de l'acide sulfurique.

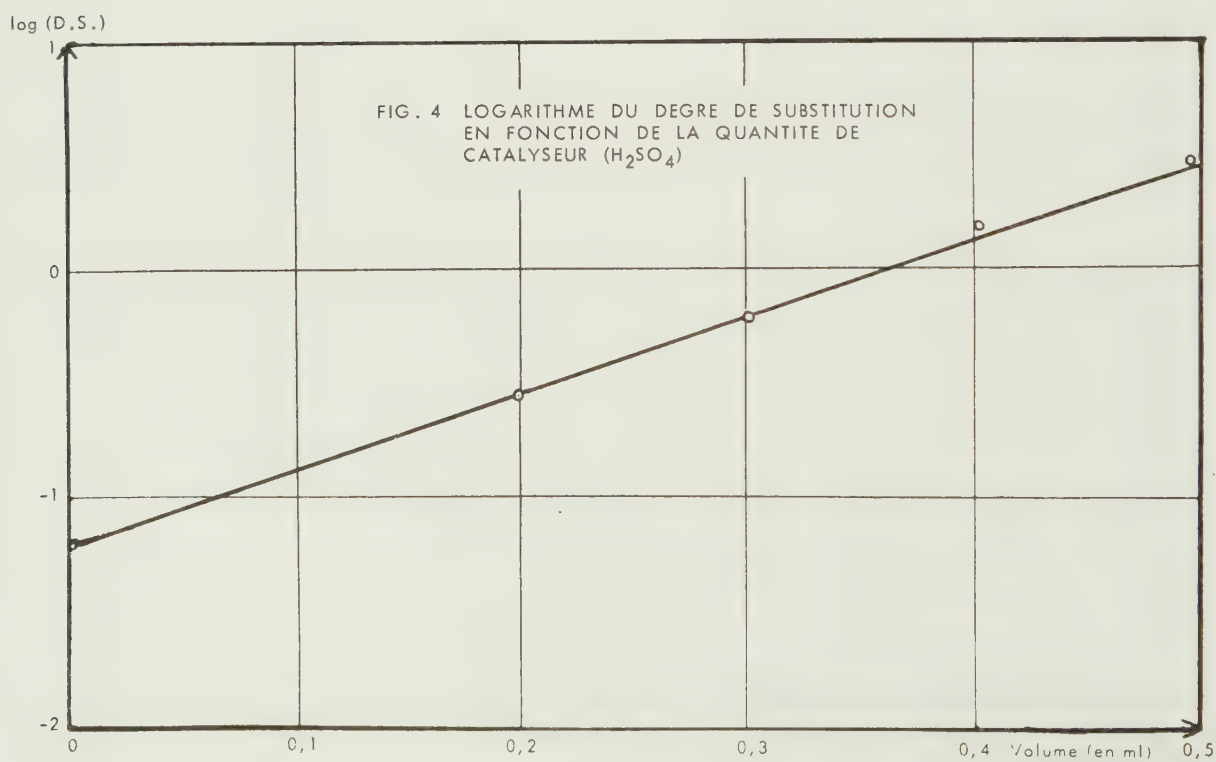
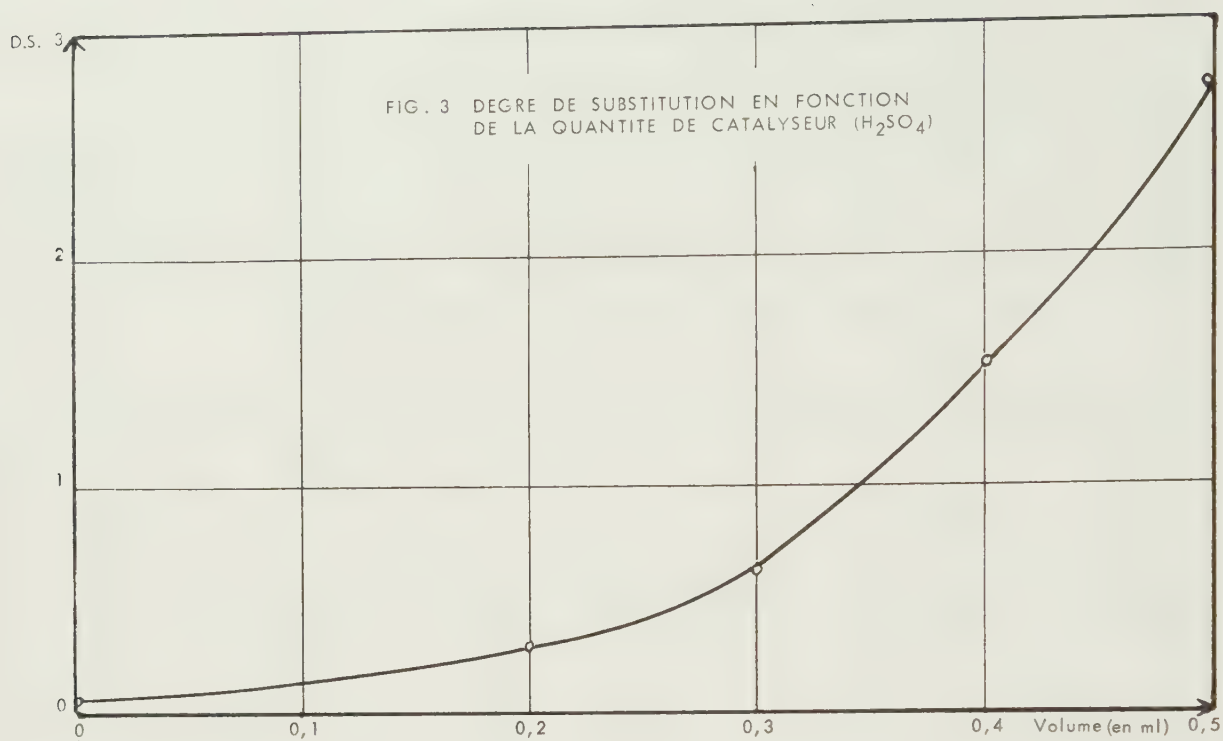
Les réactions avec cet acide étant relativement lentes, nous avons fixé la durée d'action à 3 heures. La quantité d'acide concentré ajouté varie de 0 à 0,5 ml. L'ester obtenu a été dosé et nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

Quantité d'acide sulfurique en ml	% d'acryle	Degré de substitution (D.S.)	log. (D.S.)
0	2	0,06	- 1,23
0,2	9	0,29	- 0,54
0,3	17,1	0,61	- 0,22
0,4	34	1,50	0,18
0,5	48,5	2,73	0,44

Ces résultats peuvent se représenter sous forme de courbes ; par exemple, degré de substitution en fonction du volume. Nous obtenons la courbe de la figure 3. Etant donné l'allure de cette courbe nous avons tracé également "logarithme du degré de substitution en fonction du volume d'acide". Nous obtenons ainsi une droite représentée sur la figure 4.

L'étude de l'influence de la quantité d'acide perchlorique se révèle beaucoup plus délicate du fait de l'augmentation importante de la vitesse. En effet au bout de 3 heures, le triester est obtenu avec 0,1 ml d'acide. Nous avons donc dû choisir un temps de réaction beaucoup plus faible soit 20 minutes. Mais dans ces conditions, il est difficile d'obtenir des résultats reproductibles, le degré de substitution de l'ester augmentant fortement pour de faibles accroissements de la quantité de catalyseur. C'est ainsi que le triester est déjà obtenu avec un volume de 0,12 ml d'acide. Il est d'ailleurs possible que pour les très faibles volumes de catalyseur nous n'ayons pas obtenu une réaction d'estérification normale par suite de réactions parasites du catalyseur avec l'anhydride acrylique. En effet, avec un volume de 0,04 ml du même acide perchlorique et pour 3 g de cellulose également, des acétates et des propionates de cellulose à inclusion de benzène possèdent déjà un degré de substitution de 2,75 au bout de 20 minutes (44). Finalement nous ne pouvons pas donner avec les résultats obtenus de conclusions définitives sur la nature de la relation entre le degré de substitution et la quantité de catalyseur dans le cas de l'acide perchlorique, bien qu'il semble qu'elle soit différente de celle obtenue avec l'acide sulfurique.

Aussi est-il peut être délicat d'avancer que le mécanisme d'estérification varie selon la nature du catalyseur utilisé ; par exemple, que l'acide sulfurique formerait d'abord un sulfate acide de cellulose décomposé ensuite par l'anhydride acrylique, tandis que l'acide perchlorique ne ferait que jouer le rôle de donneur de protons, selon l'hypothèse avancée par OTT et SPURLIN dans le cas de l'acétylation (46). En effet, s'il a bien été prouvé que l'acide

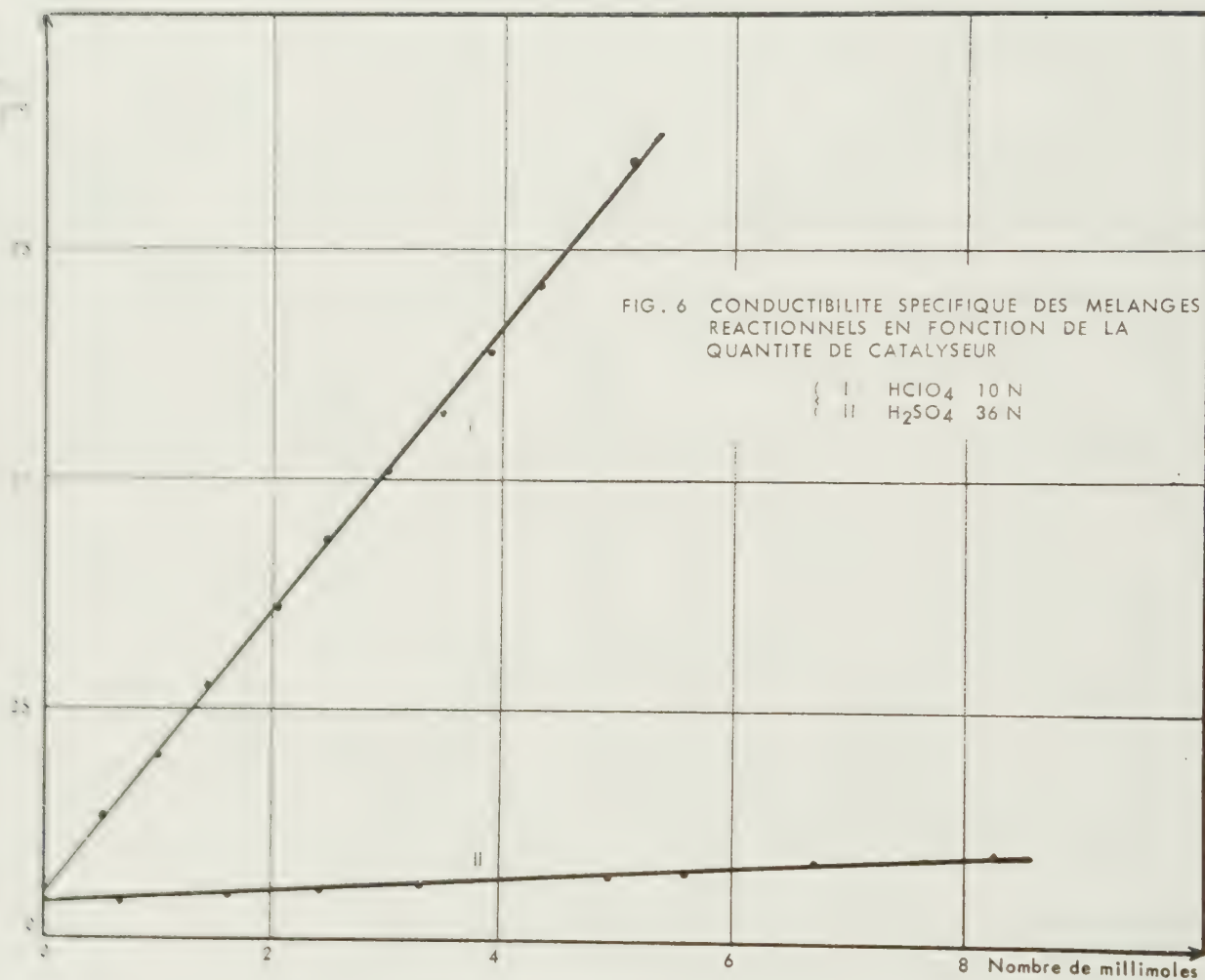


sulfurique se combine à la cellulose au cours de cette réaction (47), il a été également démontré, au cours de l'acétylation en phase hétérogène, que l'acide perchlorique donne un composé d'addition et même un ester perchlorique avec la cellulose (48).

Néanmoins, nous pouvons peut-être expliquer la différence très grande des vitesses d'estérification par une dissociation beaucoup plus poussée dans le milieu réactionnel de l'acide perchlorique. Nous avons mis ce phénomène en évidence par des mesures de conductimétrie dont nous donnons les résultats ci-après. Ces mesures ont été effectuées à la température ambiante avec un conductimètre PHILIPS GM 4241 équipé d'une sonde conductimétrique PHILIPS 4221 dont la constante est $1,43 \text{ cm}^{-1}$.

Volume de catalyseur en ml	HClO ₄ 10 N		H ₂ SO ₄ 36 N	
	Nombre de millimoles correspondant	Conductibilité spécifique du mélange $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} 10^{-6}$	Nombre de millimoles correspondant	Conductibilité spécifique du mélange $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} 10^{-6}$
0	0	5,5	0	4,6
0,05	0,51	13,2	0,82	4,6
0,1	1,03	20,4	1,64	4,9
0,14	1,44	27,5	2,30	5,15
0,20	2,05	35,8	3,28	6
0,24	2,46	42,9	-	-
0,30	3,08	50,8	4,92	7
0,34	3,50	57,2	5,58	7,45
0,38	3,90	63,5	-	-
0,40	-	-	6,56	8,3
0,42	4,31	70,8	-	-
0,50	5,13	83,7	8,20	9,6
Le chlorure de méthylène, pur et anhydre, sans anhydride est très peu conducteur : $\lambda_x < 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$				

Ces résultats sont représentés figure 6.



III - PROPRIETES DES ACRYLATES DE CELLULOSE

A - ASPECT PHYSIQUE

Les esters obtenus après réaction sont en général blancs. Cependant certains, préparés en utilisant l'acide perchlorique comme catalyseur, demeurent jaunâtres malgré un lavage soigné.

Leur aspect est notablement influencé par leur degré de substitution. Les esters peu substitués sont fibreux et rappellent beaucoup la cellulose mercerisée. Lorsque le degré de substitution augmente, cet aspect se modifie, les fibres devenant plus courtes et plus écartées. Les produits fortement substitués se présentent sous forme de poudres plus ou moins agglomérées ou d'écailles ; cet aspect provenant évidemment de leur dissolution ou de leur gonflement et de leur reprécipitation après réaction.

Ces esters, particulièrement ceux préparés en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur, se décomposent lentement au cours du temps et possèdent une assez forte odeur d'acide acrylique. Ce phénomène est à rapprocher de celui que présentent les acétates de cellulose non stabilisés (39). Nous avons même observé parfois un noircissement complet des esters au bout de quelques mois.

B - DEGRE DE POLYMERISATION MOYEN

Le degré de polymérisation moyen ($\overline{DP}$) influe considérablement sur les autres propriétés des esters. Il intervient à la fois sur les propriétés en solution : caractères de solubilité, viscosité des solutions, et sur les propriétés mécaniques : par exemple, pour qu'un polymère ait des propriétés filmogènes satisfaisantes, il faut que sa masse moléculaire soit suffisamment grande (49). Nous avons examiné si dans notre cas il ne se produisait pas de dégradations trop fortes de la chaîne cellulosique, soit au cours du prétraitement, soit au cours de l'estérification.

Parmi les méthodes physiques classiques de détermination des masses moléculaires des hauts polymères, nous avons choisi la méthode viscosimétrique, qui dans le cas de la cellulose est l'une des plus pratiques par suite de sa simplicité expérimentale (50).

Ces mesures, tant celles utilisant une solution de cellulose dans la liqueur cupro-ammoniacale de Schweitzer que celles utilisant une solution dans la cupriéthylènediamine, ont fait l'objet de nombreuses spécifications. Les dernières ont toutefois l'avantage d'éviter l'oxydation accompagnée de dégradation de la cellulose, qui peut avoir lieu dans la liqueur de Schweitzer (51).

La détermination du degré de polymérisation des esters est, en revanche, plus délicate par suite de l'absence de méthodes éprouvées. Nous avons donc préféré dans ce cas, régénérer la cellulose par saponification et effectuer la détermination du degré de polymérisation sur cette cellulose régénérée. Nous nous sommes assurés, en même temps, que les conditions de cette saponification n'engendraient pas de dégradations supplémentaires de la chaîne cellulosique. Pour cela nous avons soumis un échantillon de départ à la mercerisation puis au traitement utilisé pour la saponification des esters.

Nous avons utilisé pour effectuer cette étude la norme française AFNOR-T12.005 dont le principe consiste à mesurer la viscosité spécifique d'une solution de cellulose de concentration c dans la cycloéthylène-diamine et à en déduire la viscosité intrinsèque $[\eta]$. Celle-ci est obtenue à partir de la viscosité et de la concentration de la solution par une formule empirique dont les trois grandeurs, c'est ainsi que la norme indiquée utilise la formule de MARTIN (52) :

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c \cdot 10^k \cdot [\eta] \cdot c$$

en acceptant pour le coefficient k la valeur k déterminée expérimentalement dans les conditions opératoires données.

Cette formule se prêtant mal au calcul de la viscosité intrinsèque, la norme donne un graphique reconstituant la relation entre la viscosité spécifique et le produit "viscosité intrinsèque x concentration". Il suffit donc de déterminer la viscosité spécifique η_{sp} d'une solution de cellulose dans la cycloéthylène-diamine de concentration c pour obtenir la viscosité intrinsèque de l'échantillon étudié.

On peut également obtenir le degré de polymérisation moyen viscosimétrique grâce à la relation :

$$[\eta] = K \cdot \overline{DP}_v^\alpha \quad (53)$$

K et α étant des coefficients caractéristiques du système polymère-solvant, pour lesquels la norme propose :

$$\alpha = 1$$

$$K = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

Nous avons étudié l'influence de la mercerisation et de différentes conditions d'estérification sur le degré de polymérisation moyen de la chaîne cellulosique.

Nous donnons dans le tableau ci-après les résultats obtenus :

NATURE DE LA CELLULOSE					$[\eta]$	$\overline{DP}_v$
Linters de départ, bruts					8,24	1100
Linters mercerisés, à l'abri de l'oxygène					8,02	1075
Linters de départ, mercerisés et traités selon les conditions de la saponification					7,93	1050
CELLULOSE REGENEREE A PARTIR D'ESTERS PREPARES DANS LES CONDITIONS OPERATOIRES SUIVANTES						
Nature du catalyseur	Volume en ml	Nature du solvant d'inclusion	Temps de réaction (en heures)	Degré de substitution de l'ester		
HClO ₄ 10 N	0,1	CH ₂ Cl ₂	3	3	0,75	100
"	0,3	"	"	"	-	- (x)
"	0,2	"	1,3	2 (xx)	1,03	143
"	0,3	"	"	3	-	- (x)
sans catalyseur	-	CH ₂ Cl ₂	3	0,06	3,46	460
						.../...

.../...

Nature du catalyseur	Volume en ml	Nature du solvant d'inclusion	Temps de réaction (en heures)	Degré de substitution de l'ester	$[\eta]$	$\overline{DP}_v$
H ₂ SO ₄ 36 N	0,2	CH ₂ Cl ₂	3	0,22	1,49	200
"	0,3	"	"	0,4	0,57	66
"	0,5	"	"	2,73	0,94	120
"	0,8	C ₆ H ₆	"	2	0,86	115

(x) Le précipité obtenu après évaporation se présente sous la forme d'un gel assez fluide, infiltrable. Même par centrifugation on ne peut pas obtenir assez de substance pour faire les mesures. Il est donc certain que le $\overline{DP}_v$ de ces celluloses est très faible.

(xx) La réaction d'estérification de la cellulose dans ce cas a dû mal se réaliser, car on aurait dû obtenir le triester.

Bien que STAUB-DITTMER et SCHULZ (34) aient montré que le degré de polymérisation de certains cotons passait de 3 000 à 2 000 au cours de leur mercerisation, nous constatons pour notre part une diminution beaucoup plus faible. Ceci est dû au fait que nous opérons en l'absence d'oxygène, ce qui évite les oxydations et les dégradations qui accompagnent les mercerisations habituelles.

Nous pouvons également constater que l'acide perchlorique, s'il est un excellent catalyseur d'estérification, entraîne de plus fortes dégradations de la chaîne que l'acide sulfurique. Ceci peut être dû à son caractère oxydant ; nous avons toujours noté par exemple un noircissement du milieu réactionnel avec ce catalyseur. Ceci peut être dû aussi au fait qu'il est plus dissocié que l'acide sulfurique, et qu'il peut donc favoriser beaucoup plus les dégradations de la chaîne qui sont catalysées par des protons.

Dans le cas de l'acide sulfurique, les dégradations augmentent avec le volume d'acide ajouté, ce qui est normal. L'aspect des différentes celluloses régénérées dans ce cas est en accord avec les valeurs trouvées : lorsque le $\overline{DP}_v$ diminue, on passe de fibres à des gels de plus en plus fluides.

Nous avons essayé de retrouver ces résultats par détermination directe de la viscosité intrinsèque des acrylates. Celle-ci est déterminée en extrapolant à concentration nulle la viscosité spécifique de solutions du polymère. Nous avons utilisé comme solvant un mélange alcool-éthylrique-nitrométhane-nitrobenzène à 25°C. L'ester utilisé avait un degré de substitution de 2,57 (47% d'acryle). Il avait été préparé à partir de cellulose à inclusion de benzène avec de l'acide sulfurique comme catalyseur. Nous avons obtenu une viscosité intrinsèque de 0,65. Le degré de polymérisation moyen viscosimétrique correspondant est plus délicat à obtenir, car les coefficients K et α de la loi de KUHN - MARK - HOUWINK (53) :

$$[\eta] = K.M.^{\alpha}$$

ne sont pas connus. Nous pouvons malgré tout avoir un ordre de grandeur du degré de polymérisation moyen en considérant que les constantes K et α publiées pour différents couples esters-cellulosiques - solvants donnent, à partir de cette valeur de la viscosité intrinsèque, des résultats sensiblement comparables, ainsi que le montre le tableau ci-après :

Ester de cellulose	Solvant	K. 10 ³	α	Référence	Masse moléculaire de l'acrylate de cellulose étudié
Acétate	Méthyl glycol	62	0,71	(55)	-
"	Acétone	1,65	1	(56)	-
"	"	2,54	1	(57)	25.500
"	"	14,9	0,82	(58)	27.500
"	"	8,97	0,90	(59)	19.400
Aceto-butyrate	"	13,7	0,83	(60)	26.800
"	Acide acétique	14,6	1	(")	-
Tri-butyrate	Butanone	39,8	0,91	(61)	-

Le degré de polymérisation moyen de cet ester, correspondant aux différentes masses moléculaires, est compris entre 75 et 100. Les deux méthodes nous donnent donc des résultats comparables.

C - SOLUBILITES

Les propriétés des esters en solution ont été assez difficiles à étudier car il est délicat d'obtenir des esters purs et solubles. En effet, il se produit souvent une oxydation de ces produits au cours de leur purification, oxydation qui entraîne l'insolubilité par suite de la formation de polymères tridimensionnels inutilisables.

Les caractères de solubilité des esters cellulosiques en général, sont fonction, d'une part du motif substituant, d'autre part du degré de substitution. Ces caractères peuvent encore être modifiés par la dégradation plus ou moins importante de la chaîne cellulosique. C'est ainsi que le nitroacétate préparé par ENGELMANN et EXNER (3) n'était pas soluble dans l'acétone, par dégradation il l'est devenu. Toutefois ces auteurs ne donnent aucune valeur des degrés de polymérisation correspondant à l'ester original et à l'ester dégradé. Ces caractères de solubilité peuvent enfin être perturbés par une réticulation accidentelle des chaînes cellulosiques, comme cela nous est arrivé.

Nous avons observé que les acrylates de celluloses ne deviennent solubles qu'à partir d'un degré de substitution supérieur à deux s'ils ne sont pas réticulés. Ils peuvent alors se dissoudre dans l'acétone, la pyridine, le nitrométhane, la cyclohexanone, le chlorure de méthylène. Ils sont un peu moins solubles dans le nitrobenzène. Un mélange de nitrométhane et d'alcool absolu dans le rapport 9-1 en volume est un excellent solvant. Le benzène n'est qu'un agent de gonflement pour tous ces esters.

L'hexane, l'éther éthylique sont parmi les meilleurs précipitants des solutions dans des divers solvants. L'eau également, dans le cas des solutions acétoniques.

D - SPECTRES INFRA-ROUGE

Nous avons entrepris l'étude des spectres d'absorption infra-rouge des polymères que nous avons préparés, en vue de déterminer l'influence de la réticulation sur ces spectres.

Nous avons cherché au préalable à mettre en évidence les bandes caractéristiques des esters acryliques dans divers acrylates simples.

1 - Etude des spectres infra-rouge d'acrylates simples et des acrylates de cellulose

Nous avons étudié tout d'abord les acrylates de méthyle, d'éthyle, de cyclohexyle et de tétrahydrofurfuryle.

Ces esters étant des liquides dans les conditions normales, leurs spectres ont été obtenus facilement en opérant sur le liquide pur placé entre des plaques de chlorure de sodium écartées de 25 μ au moyen de petites cales.

Nous avons utilisé deux spectrophotomètres PERKIN-ELMER 21, l'un à prisme de fluorine, l'autre à prime de chlorure de sodium.

Les acrylates de méthyle et d'éthyle sont des produits commerciaux. Ils ont été distillés deux fois en présence d'hydroquinone comme inhibiteur de polymérisation. Nous avons préparé les deux autres esters en faisant réagir en quantité stoechiométrique le chlorure d'acryle sur une solution benzénique de l'alcool en présence d'un léger excès (10%) de triéthylamine :



Cette amine, en transformant l'acide chlorhydrique en chlorhydrate insoluble, évite la formation d'ester β -chloropropionique (33). Après filtration et lavage à l'eau, la solution benzénique est évaporée, puis distillée. L'ester récupéré est distillé une seconde fois.

Nous avons attribué les bandes d'absorption commune à ces divers spectres en utilisant l'ouvrage de BELLAMY (62). Nous ne donnerons ici que les bandes relatives au groupement acryle.

Les spectres de ces esters comprennent d'abord les bandes dues aux vibrations longitudinales de C-H du groupement $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

Il existe deux bandes dues, l'une au groupe $\text{CH}_2=$ et située à 3.100 cm^{-1} , l'autre au groupe $=\text{CH}-$ située autour de 3.000 cm^{-1} . Ces bandes sont peu intenses et s'affaiblissent avec l'augmentation de la masse moléculaire de l'ester. Elles se distinguent cependant de celles dues aux vibrations des groupements saturés, CH_3- , $-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}-$, beaucoup plus fortes et qui ont des nombres d'onde plus faibles ($\leq 2950\text{ cm}^{-1}$). Des bandes dues aux déformations des liaisons C-H du groupement vinyle viennent ensuite. Il existe deux groupes de deux bandes chacun, correspondant, l'un à des déformations dans le plan et situé à 1400 et 1295 cm^{-1} , l'autre à des déformations hors du plan et situé à 985 et $910-920\text{ cm}^{-1}$.

Enfin le groupement vinyle doit présenter une bande d'absorption correspondant aux vibrations des deux atomes de carbone dans la direction de leur liaison. Nous avons constaté que cette bande était double ; ce phénomène a été également observé pour d'autres esters acryliques (63). Dans notre cas, nous trouvons ces bandes vers $1635-1630\text{ cm}^{-1}$. L'existence de deux bandes serait due à une isomérisation de rotation que l'on observe également dans les éthers vinyliques et les vinylcétones (64).

Le groupement ester présente 3 bandes, l'une due à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ qui se place à 1720 cm^{-1} par suite de la conjugaison, et deux autres dues à la vibration de la liaison $-\text{C}-\text{O}-$ que l'on trouve vers 1270 cm^{-1} et 1190 cm^{-1} . Dans le cas de l'acrylate de méthyle ces deux dernières sont fortement déplacées. Ceci est dû évidemment à la faible masse du groupement méthyle lié à l'oxygène.

Nous avons noté également la présence d'une bande peu intense à $1390-1950\text{ cm}^{-1}$ qui doit être l'harmonique de la bande située à $965-975\text{ cm}^{-1}$. Cette dernière a été attribuée à une déformation de la liaison $\text{C}-\text{H}$ du groupement situé en β (63).

Il a été alors possible d'aborder l'étude des spectres d'acrylates de cellulose dont nous avons préparé des films très minces, l'épaisseur maximale étant une vingtaine de microns, par évaporation lente de solutions dans le chlorure de méthylène.

Les spectres ont été obtenus à partir de ces films, calés entre des plaques de chlorure de sodium. Mais il est toutefois très difficile de réaliser des films suffisamment minces pour éviter la saturation des bandes intenses, en particulier de celles situées à 1720 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} et dans la région comprise entre 1300 et 1150 cm^{-1} .

Le dépouillement de ces divers spectres indique que toutes les bandes observées pour les esters acryliques se retrouvent dans les spectres des acrylates de cellulose, mais les bandes dues aux vibrations des liaisons $\text{C}-\text{H}$ du groupement acrylique sont inexistantes ou très faibles par rapport à celles dues à la cellulose qui sont elles aussi peu intenses.

Du fait de la substitution partielle de la cellulose, il existe en plus deux bandes respectivement situées à $3450-3500\text{ cm}^{-1}$ et 1370 cm^{-1} qui correspondent, d'une part à la vibration de la liaison OH , d'autre part à une déformation dans le plan du groupement hydroxyle. L'intensité relative de ces deux bandes par rapport à celle des bandes dues au groupement ester semble diminuer avec l'augmentation du degré de substitution. Enfin, les déformations des groupements CH_2 de la cellulose sont responsables de la bande située à 1450 cm^{-1} qui est beaucoup plus intense dans les acrylates simples.

Nous donnons les résultats relatifs au groupement acryle dans le tableau ci-dessous :

Nature de la bande d'absorption	Position en cm^{-1} de la bande pour l'acrylate de				
	Méthyle	Ethyle	Cyclohexyle	Tétrahydrofurfuryle	Cellulose
Vibration des liaisons $\text{C}-\text{H}$					
dans $\text{CH}_2=$	3.100 f	3.100 f	3.105 Tf	-	mal définie entre 3.000 et 3.100 cm^{-1}
dans $-\text{CH}=$	3.000 M	3.020 ep	3.040 f	3.010 ep	
Déformation des liaisons CH					
-déformation dans le plan	1.400 TF 1.275 TF	1.408 TF 1.295 TF	1.405 TF 1.295 TF	1.405 F 1.292 F	1.405 F 1.295 TF
-déformation hors du plan	990 TF -	985 TF 915 M	985 TF 910 F	985 M 918 f	- -
Vibration de la liaison $\text{C}=\text{C}$	1.635 F 1.620 F	1.635 F 1.620 F	1.640 F 1.620	1.628 M 1.615 M	1.630 F (1.615 ep (1.620 M à F .../...

.../...

Nature de la bande d'absorption	Position en cm^{-1} de la bande pour l'acrylate de				
	Méthyle	Ethyle	Cyclohexyle	Tétrahydro- furfuryle	Cellulose
Vibration de la liai- son C=O	1.725 TF	1.720 TF	1.720 TF	1.720 TF	1.725-1720 TF
Vibration de la liai- son C-O	1.200 TF 1.179 TF	1.267 TF 1.187 TF	1.275 TF 1.195 TF	1.270 TF 1.190 F	1.260 TF 1.190 TF
Déformation de la liaison C-H en β	970 TF	970 Tf	965 TF	pas de bande ni d'harmo- nique visible	-
son harmonique à 1930-1950 cm^{-1}	f	f	f		f ou Tf
TF : très forte ; F : forte ; M : moyenne ; f : faible ; Tf : très faible ; ep : épaulement.					

Nous donnons également la reproduction des spectres d'acrylates de cellulose de degré de substitution 2,1 , 2,75 , et 2,96 (figure 7).

2 - Etude de la réticulation

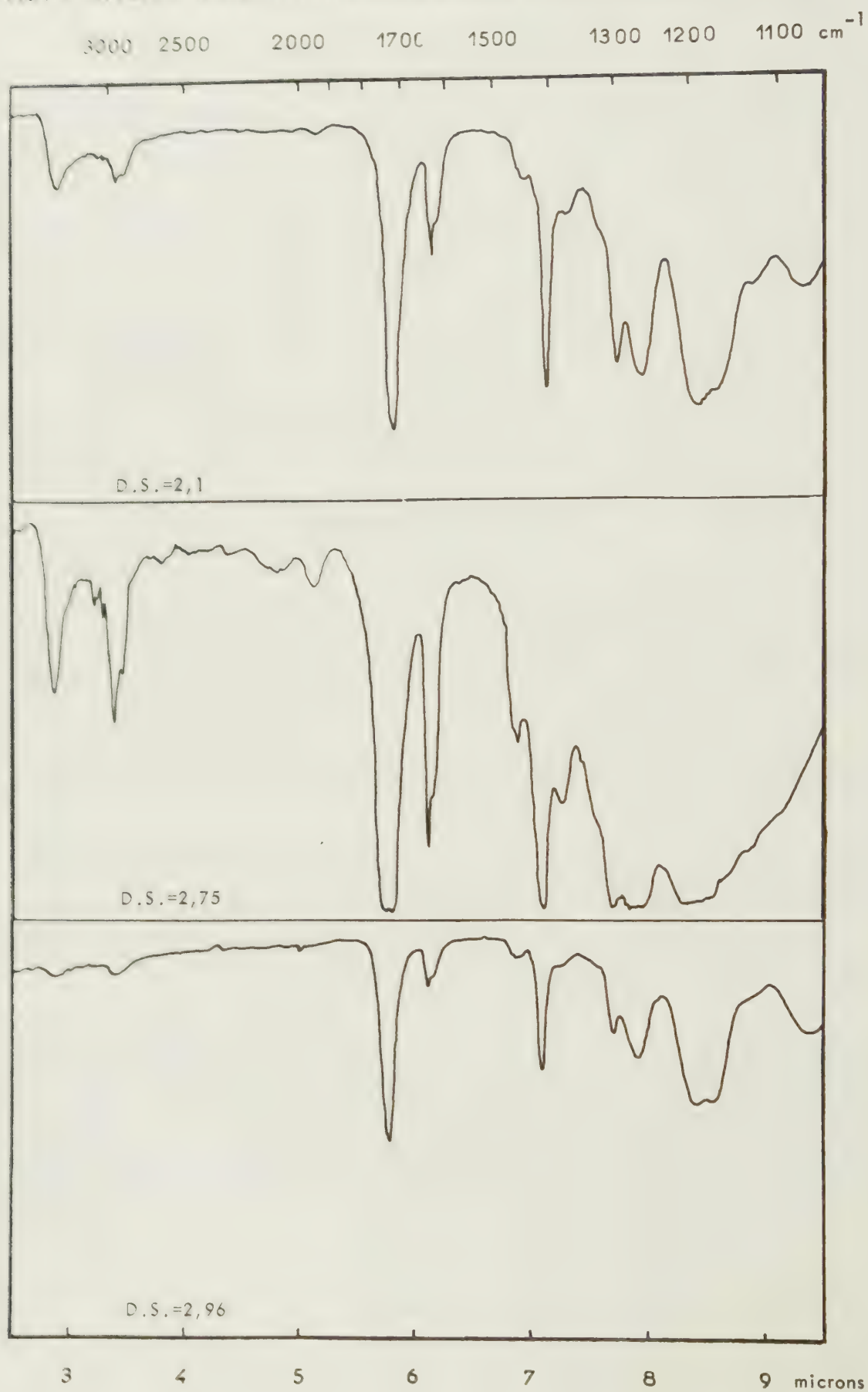
Nous verrons plus loin que les acrylates de cellulose peuvent se réticuler en solution sous l'action de divers catalyseurs. Nous avons essayé de déceler les modifications des spectres d'absorption infra-rouge dues à ces réticulations.

Les esters réticulés en solution forment des gels compacts qui, une fois dégonflés et séchés, donnent un polymère réticulé formé d'agglomérats, réductibles en poudre au moyen d'un broyeur à billes. C'est sur ces poudres que nous avons travaillé.

Leur mise en suspension dans une pastille de bromure de potassium est impossible : le polymère est difficilement broyable de façon très fine, et de plus, lors du pastillage, il se sépare du bromure de potassium et s'agglomère en granulés opaques.

Une autre technique pour obtenir un spectre de poudre consiste à mettre en suspension l'échantillon dans de l'huile de vaseline pure (nujol), ce qui nécessite un broyage moins fin. En utilisant cette dernière méthode nous avons pu obtenir les spectres des produits réticulés, mais il n'y a pas de variation notable entre ceux-ci et ceux du même ester non réticulé. Cette absence de modifications importantes des spectres d'absorption infra-rouge par rapport à ceux des produits de départ, a déjà été observée par CORBETT et MAC KAY (65) sur des crotonates de cellulose réticulés. Elle peut s'expliquer par le fait qu'il suffit d'un faible taux de réticulation pour entraîner l'insolubilisation du polymère linéaire, mais ce n'est pas suffisant pour modifier le spectre d'absorption.

FIG. 7 SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE D'ACRYLATES DE CELLULOSE



E - SPECTRE DE DIFFRACTION DE RAYONS X STRUCTURE CRISTALLINE

1 - Clichés de diffraction de rayons X et distances réticulaires des acrylates de cellulose.

Etant donné que la réaction d'estérification s'effectue le plus souvent dans notre cas en conservant la nature fibreuse de la cellulose, il était possible que les triesters possèdent également une structure cristalline. Cette hypothèse s'est trouvée vérifiée : les acrylates de cellulose de degré de substitution supérieure à 2 donnent des clichés de diffraction de rayons X analogues à ceux de poudres cristallines.

Par ailleurs, nous avons étudié la variation de la cristallinité en fonction de la substitution. En effet s'il est évident que les dérivés faiblement substitués présentent un cliché analogue à celui de la cellulose de départ, et ceux proches du dérivé trisubstitué un cliché semblable à celui de ce dernier, aucune conclusion ne peut être avancée a priori quant à ceux des dérivés intermédiaires. Leurs clichés peuvent aussi bien être la superposition des clichés de la cellulose et du dérivé trisubstitué, ainsi que l'indique SISSON (66), que ceux de matériaux amorphes (67). HESS et TROGUS (68) donnent même, dans le premier cas, les limites des degrés de substitution correspondants. Elles seraient comprises entre 1,3-1,7 et 2,6.

En fait, ces phénomènes peuvent s'expliquer par une différence de réactivité des échantillons traités, due à un gonflement plus ou moins important de la cellulose ou du dérivé final par le milieu réactionnel, ce qui entraîne une diffusion plus ou moins rapide des réactifs dans la cellulose.

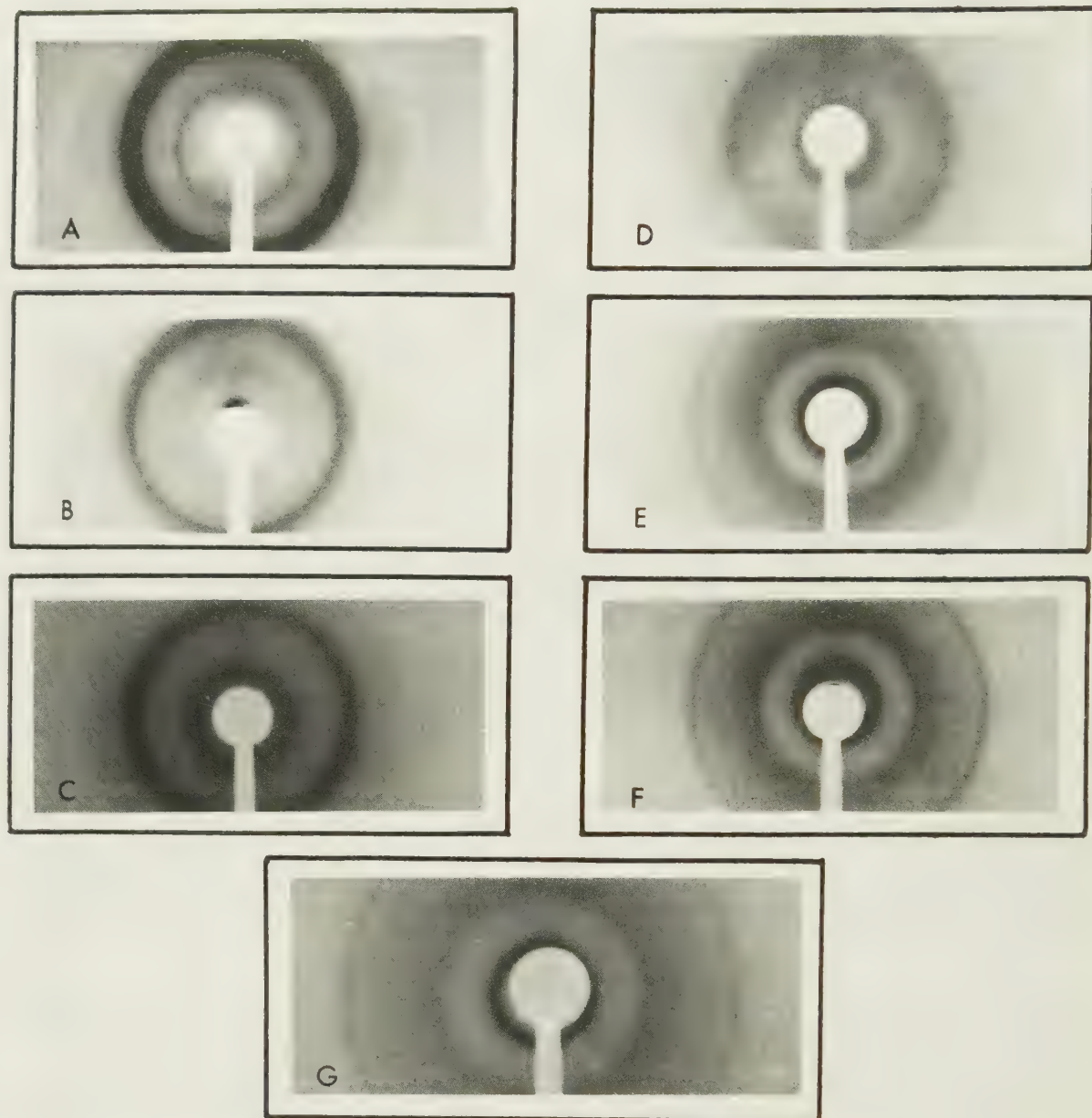
Si le gonflement est peu important, donc la diffusion lente, les réactions ne peuvent s'effectuer qu'à la surface des fibrilles et il y a alors superposition des clichés du dérivé trisubstitué et de la cellulose. Par contre, si le gonflement permet une diffusion rapide des réactifs, la structure cristalline cellulosique va disparaître par suite de la fixation au hasard des substituants. C'est seulement lorsque ces derniers seront en nombre suffisant qu'une nouvelle structure cristalline, évidemment du type trisubstitué, pourra être considérée (69).

Nous avons donc étudié les spectres de diffraction d'acrylates de divers degrés de substitution afin de pouvoir conclure. En fait, dans notre cas, étant donné que nous avons opéré sur des celluloses à inclusion qui se trouvent dans un état de gonflement important, il est prévisible que nous aurons, pour les esters moyennement substitués, des produits amorphes donnant des clichés de diffraction très mal définis. Nous avons effectivement obtenu de tels clichés ainsi que l'indique la planche ci-jointe sur laquelle figurent les clichés de diffraction du type Debye-Scherrer d'esters de degré de substitution différent.

Les esters étudiés ont été préparés en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur, afin de ne pas avoir une dégradation trop forte, ce qui aurait pu diminuer encore l'importance des zones cristallines.

Les clichés ont été obtenus avec un appareil CGR ayant une distance de chambre variable. Nous avons opéré avec 4,20 et 5,80 cm. La radiation utilisée était la radiation Cu K_α ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$), la radiation $\text{K}\beta$ étant éliminée par un filtre de nickel. La figure 8 présente quelques-uns de ces spectres.

Nous obtenons à partir de ces clichés différentes distances réticulaires. Nous avons fait figurer dans le tableau ci-après celles des deux cas extrêmes : cellulose mercerisée et triacrylate de cellulose.

CLICHES DE DIFFRACTION DE RAYONS X DES ACRYLATES
DE CELLULOSE

SPECTRES	DEGRE DE SUBSTITUTION
A	0 (cellulose mercerisée)
B	0,50
C	1,14
D	2
E	2,50
F	3
G	2,50 (Grande distance de chambre et étalon interne - Aluminium)

DISTANCES RETICULAIRES EN ANGSTRÖM					
Cellulose mercerisée			Triacrylate de cellulose		
d'après ANDRESS (70)	trouvées	plans réticulaires correspondants	Distance de chambre 4,20 cm	Distance de chambre 5,80 cm	Moyenne adoptée
7,27	7,10	101	-	11,7	11,7
4,40	4,55	10 $\bar{1}$	5,96	5,85	5,90
4,06	3,94	002	4,56	4,55	4,55
	3,01		4,12	4,12	4,12
	2,64		3,79	-	3,79
	2,21		3,39	3,40	3,40

Nous avons retrouvé dans le cas de la cellulose mercerisée les distances des 3 plans réticulaires principaux (101), (10 $\bar{1}$), (002). Ces distances sont en assez bonne concordance avec celles qui figurent dans la littérature.

Le cas de l'acrylate se révèle plus complexe. Toutefois, en utilisant les divers travaux effectués sur les esters saturés de la cellulose, nous avons pu attribuer les différentes distances réticulaires obtenues et nous pouvons même proposer un modèle de structure cristalline.

2 - Construction de la maille cristalline du triacrylate de cellulose

a) Cas du triacétate. Justification de la méthode utilisée

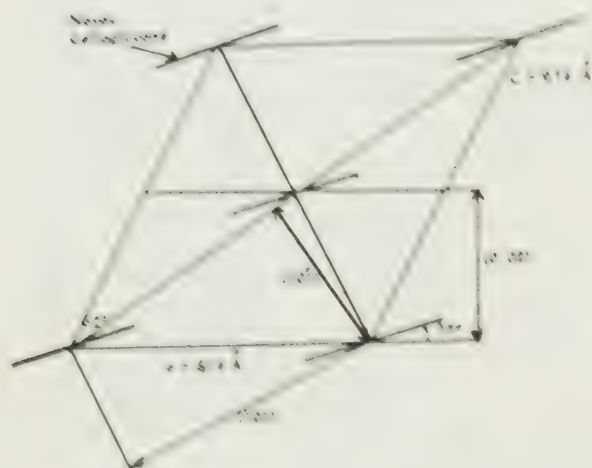
Tout d'abord il a été prouvé par TRILLAT dans le cas d'esters d'acides gras à chaîne de plus en plus longue que les substituants se placent perpendiculairement à la fois à la direction de fibre et au plan des noyaux celloglucane (71, 72). Cette constatation peut être faite également en utilisant des modèles moléculaires. De plus TRILLAT indique que le diamètre de l'anneau intense figurant au centre des clichés diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne des acides et que la distance réticulaire correspondante, qui augmente, doit correspondre à l'écartement de plus en plus grand des nappes de noyaux celloglucane (72). Ceci entraîne évidemment une déformation de plus en plus importante de la maille cristalline ainsi que l'indique la figure 9.

Par ailleurs, HESS et TROGUS (73), BAKER, FULLER et PAPE (74) ont publié les spectres de diffraction de type Debye-Scherrer du triacétate de cellulose II, dont la structure correspond à celle de la cellulose mercerisée. Nous avons rassemblé dans le tableau ci-après et sur la figure 11 les distances réticulaires qu'ils ont obtenues à partir de ces clichés. Nous indiquons également celles obtenues par HAPPEY (75) et par SPRAGUE et ses collaborateurs (76) sur des diagrammes de fibres.

Il est alors possible, en ne faisant qu'un nombre limité d'hypothèses, de construire la maille cristalline et de retrouver sur le réseau cristallin ainsi établi la plupart des distances réticulaires publiées.

Tout d'abord nous supposons que le nombre d'éléments par maille du réseau monoclinique reste le même et que la période de fibre ne change pas en passant de la cellulose au triacétate et reste égale à 10,3 Å. Par ailleurs nous pouvons supposer également que la distance la plus élevée correspond aux plans (10 $\bar{1}$) qui ont le plus tendance à s'écarter.

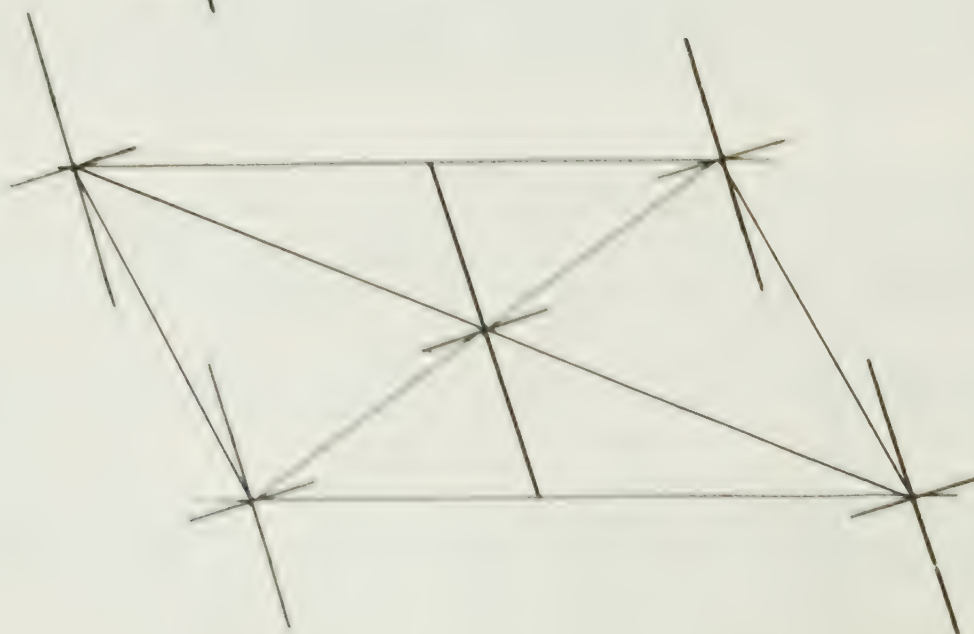
Figure 9 - DEFORMATION DE LA MAILLE CRISTALLINE DE LA CELLULOSE
LORS DE L'INTRODUCTION DE SUBSTITUANTS



- a) Cellulose mercerisée selon
ANDRESS
Coupe de la maille selon
un plan perpendiculaire à b



- b) ; c) L'introduction de substituents
perpendiculairement aux
noyaux celloglucane tend à
augmenter l'écartement des
plans $(10\bar{1})$



Distances réticulaires du triacétate de cellulose			
HESS et TROGUS (73)	BAKER et al. (74)	HAPPEY (75)	SPIEGEL et al. (76)
10,45	10,35	10,45	10,45
8,62	8,40	8,41	8,46
6,67	6,53	6,70	6,82
5,12	5,24	5,31	5,31
4,83	4,86	4,75	4,80
4,18	4,18	4,30	4,16
3,83	3,75	-	3,87
			3,79
3,33	3,28	3,35	3,39
3,06	3,01	-	-
-	2,57	-	-

Si nous effectuons le rapport des densités de la cellulose (d_c) et de l'ester (d_e) nous trouvons :

$$\frac{d_c}{d_e} = \frac{M_c}{M_e} \times \frac{V_e}{V_c}$$

M représentant la masse contenue dans le volume V d'une maille monoclinique.

Etant donné que la période de fibre, qui correspond à la hauteur de la maille, est la même dans les deux cas ce rapport devient :

$$\frac{d_c}{d_e} = \frac{M_c}{M_e} \times \frac{S_e}{S_c}$$

S représentant la surface du parallélogramme obtenu en coupant la maille par un plan perpendiculaire à l'axe $\underline{b}$.

De plus M_e et M_c sont multiples dans le même rapport de la masse moléculaire M.M. Donc finalement :

$$\frac{d_c}{d_e} = \frac{(M.M)_c}{(M.M)_e} \times \frac{S_e}{S_c} \quad \text{d'où :}$$

$$S_e = \frac{d_c}{d_e} \times \frac{(M.M)_e}{(M.M)_c} \times S_c$$

avec

$$\begin{aligned} &) S_c = 8,14 \times 9,14 \cdot \sin 62^\circ = 65,7 \text{ \AA}^2 \\ & ((M.M)_c = 162 \\ & (d_c = 1,52 \quad (77) \end{aligned}$$

Dans le cas du triacétate :

$$d_e = 1,29 \quad (78)$$

$$(M.M)_e = 288$$

$$S_e = 137,6 \text{ \AA}^2$$

Si nous choisissons alors parmi les distances réticulaires publiées, celles que nous supposons correspondre aux plans (002), soit $\frac{h}{2}$, nous pourrions construire la surface de la maille.

$$\text{En effet, } a = \frac{S}{h} \text{ et nous connaissons } (10\bar{1}) = 10,45 \text{ \AA}.$$

Nous avons pris dans ce cas la valeur $4,18 \text{ \AA}$ comme distance entre les plans (002). Donc $h = 8,36 \text{ \AA}$.

La figure 10 indique comment est construite la maille. La figure 11 indique l'attribution possible des différentes distances réticulaires publiées à partir du réseau cristallin établi selon cette maille.

La concordance que nous pouvons observer entre les distances réticulaires données dans la littérature et celles que nous avons obtenues par construction géométrique justifie à la fois les hypothèses que nous avons avancées et cette méthode de construction de la maille cristalline. Nous obtenons pour cette maille du triacétate, en conservant les conventions utilisées pour la cellulose.

$$\begin{aligned} a &= 16,5 \text{ \AA} \\ b &= 10,3 \text{ \AA} \\ c &= 10,45 \text{ \AA} \\ \beta &= 126^\circ \text{ avec deux éléments par maille.} \end{aligned}$$

Notons que les écarts entre nos résultats obtenus géométriquement et les données radiocristallographiques de la littérature sont du même ordre de grandeur que ceux entre nos données radiocristallographiques et celles de ANDRESS sur la cellulose mercerisée.

Figure 10 - CONSTRUCTION DE LA MAILLE DU TRIACÉTATE DE CELLULOSE II

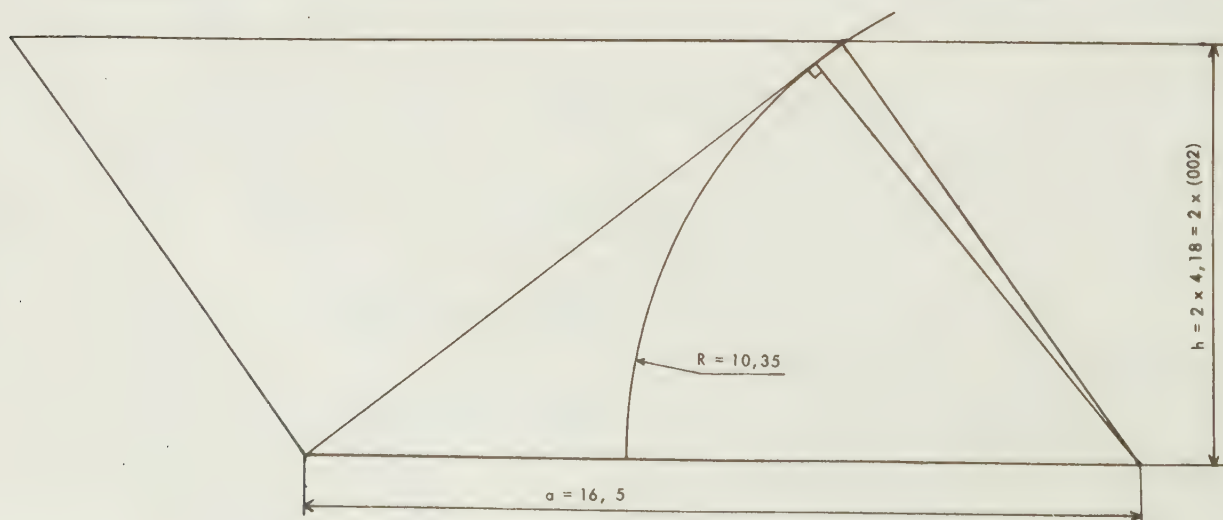


Figure 11 - MAILLE DU TRIACETATE DE CELLULOSE II INDICANT LES DIFFERENTS PLANS RETICULAIRES ET LEUR DISTANCE

Plans réticulaires	Distances réticulaires obtenues géométriquement	Distances réticulaires publiées			
		(73)	(74)	(75)	(76)
$10\bar{1}$	10,45	10,45	10,35	10,60	10,45
001	8,40	8,62	8,40	8,41	8,46
200	6,60	6,67	6,53	6,70	6,82
101	5,70	-	-	-	-
période de fibre	-	5,12	5,24	5,35	5,35
$20\bar{1}$	4,90	4,83	4,86	4,75	4,80
002	4,18	4,18	4,18	4,30	4,16
?	-	3,83	3,75	-	(3,87
$20\bar{3}$	3,40	3,33	3,28	3,35	(3,79
$10\bar{3}$	3,10	3,06	3,01	-	-

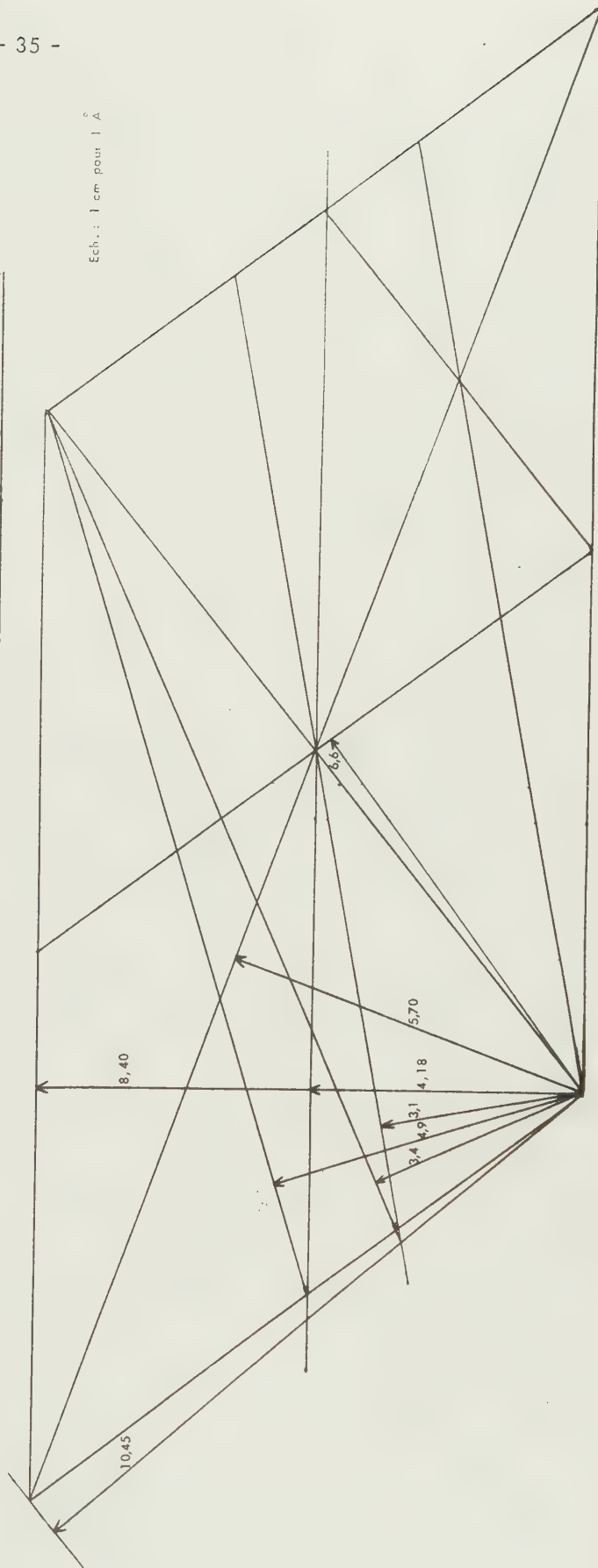
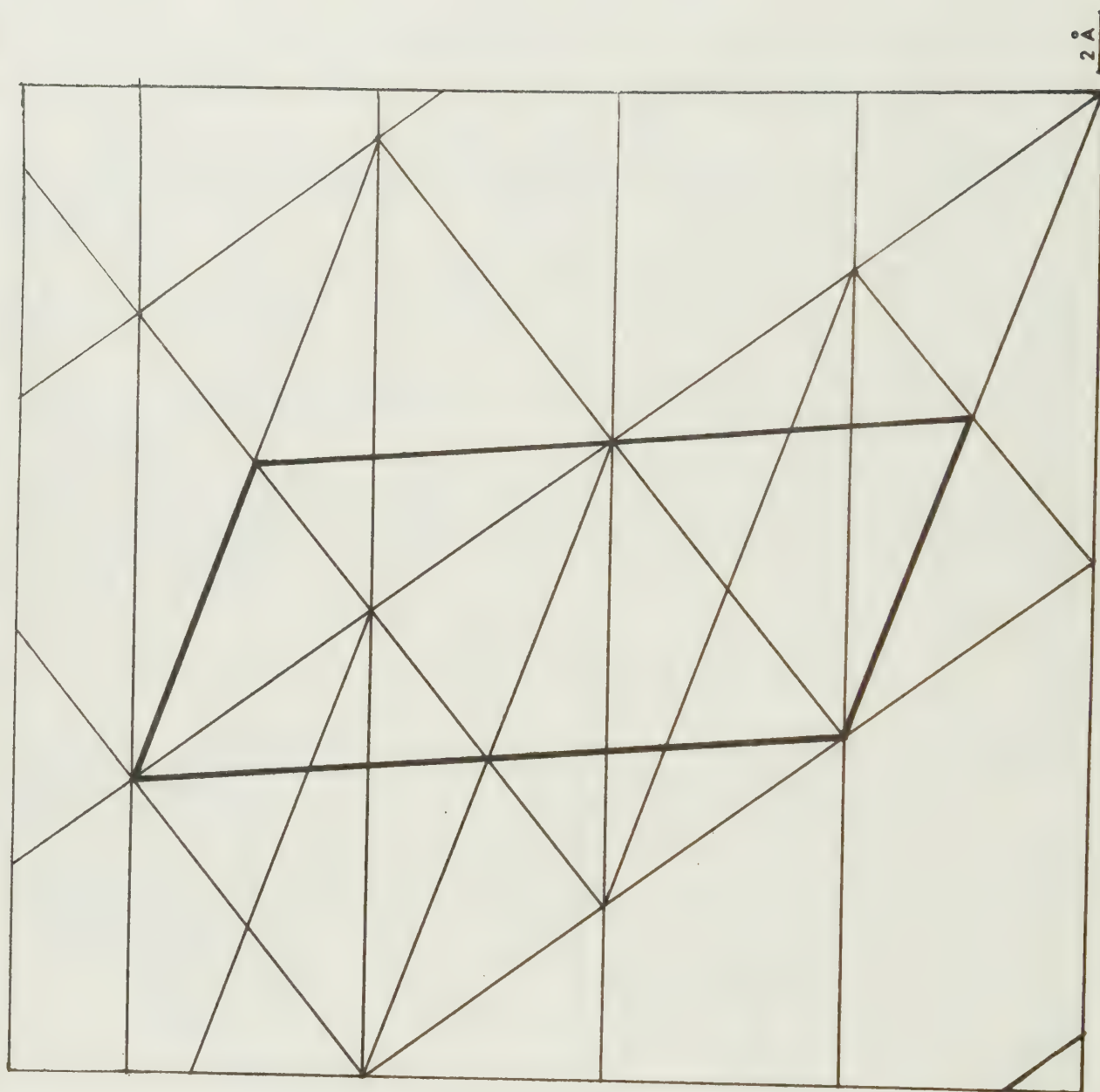


Figure 12 - PASSAGE DE LA MAILLE PROPOSEE A UNE MAILLE PROCHE DE CELLE INDIQUEE PAR SPRAGUE.



Nous avons pu retrouver également, avec une assez bonne précision, à partir du réseau cristallin de l'acétate de cellulose II ainsi obtenu, les paramètres d'une maille proche de celle indiquée par SPRAGUE pour cet ester (76).

Nous donnons ci-dessous ces valeurs et en comparaison celles que nous avons obtenues sur le réseau proposé ainsi que le montre la figure 12.

Paramètres	Valeurs indiquées par SPRAGUE	Valeurs trouvées
a	25,8 Å	25,4 Å
b	10,5 Å	10,3 Å
c	11,45 Å	12,1 Å
β	66° 4	65°
Volume de la maille	284,7 Å ³	286,8 Å ³
Nombre d'éléments cellobiose par maille	4	4

b) Cas du triacrylate

Nous avons alors appliqué cette méthode au cas du triacrylate de cellulose. Sa densité peut être calculée, avec une précision de l'ordre de 2%, par la méthode indiquée par MALM, GENUNG et FLECKENSTEIN (78). Nous avons obtenu $d = 1,28$. La surface de la maille est donc 155,7 Å². Nous avons pris par ailleurs, comme distance réticulaire entre les plans (002), la valeur 4,55 Å, ce qui conduit à prendre pour côté a la valeur 17,1 Å. Nous supposons toujours que c'est la distance réticulaire (10 $\bar{1}$) qui est la plus grande; elle est donc égale ici à 11,7 Å. D'où la maille représentée figure 13. Nous avons représenté figure 14 les différents plans réticulaires et les distances réticulaires correspondantes.

Figure 13 - CONSTRUCTION DE LA MAILLE DU TRIACRYLATE DE CELLULOSE

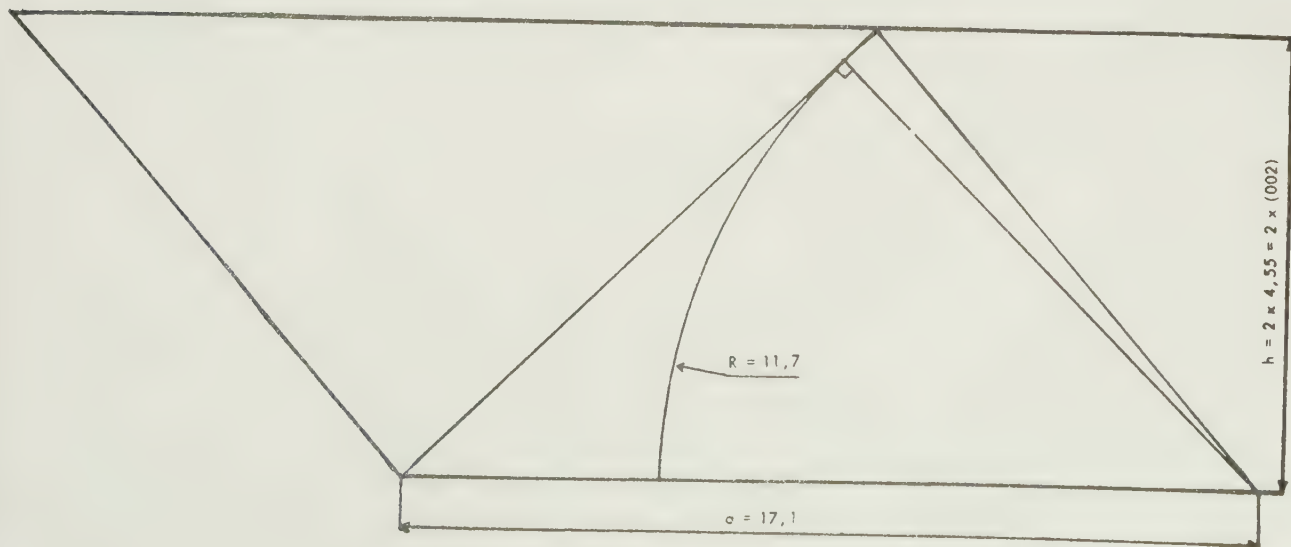
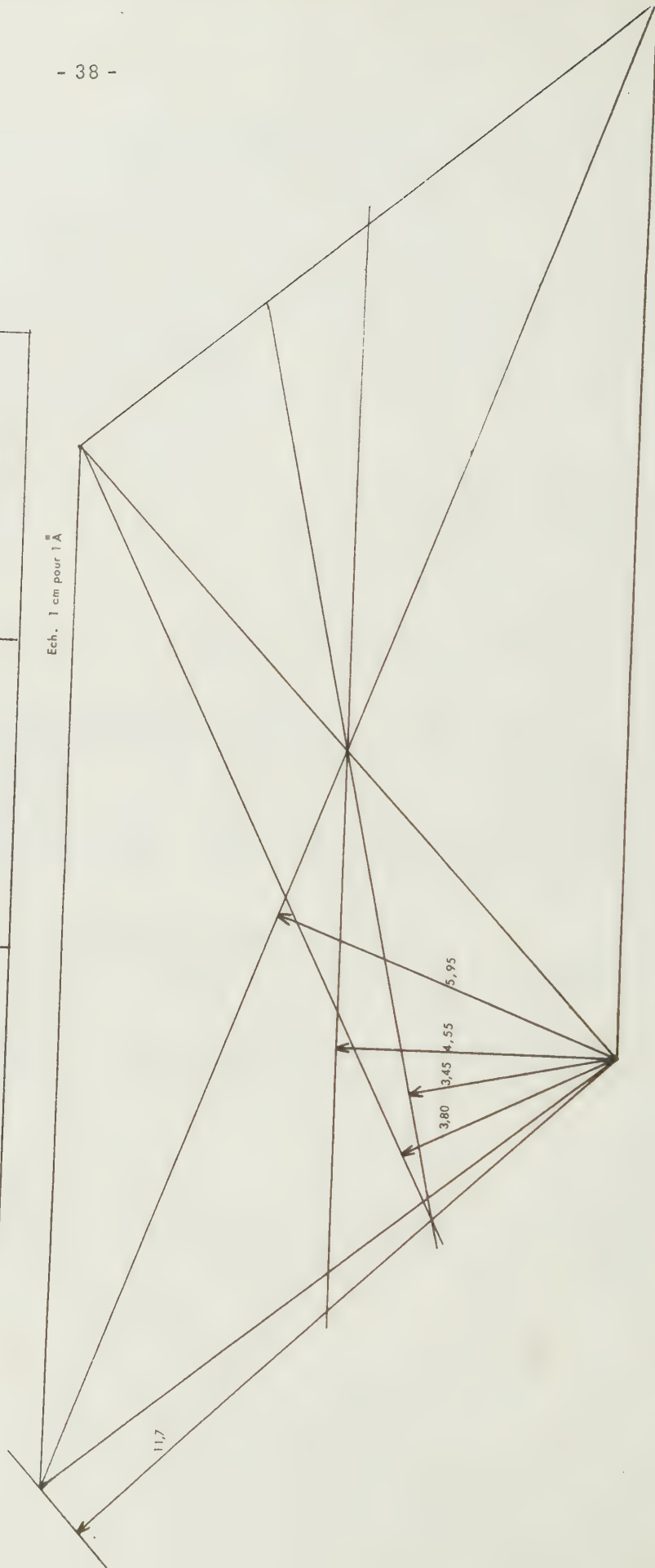


Figure 14 - MAILLE DU TRIACRYLATE DE CELLULOSE INDICANT LES DIFFERENTS PLANS RETICULAIRES ET LEUR DISTANCE

Plans réticulaires	Distances réticulaires obtenues géométriquement	Distances réticulaires radiocristallographiques
$10\bar{1}$	11,7	11,7
101	5,95	5,90
002	4,55	4,55
?	-	4,12
$20\bar{3}$	3,80	3,79
103	3,45	3,40



Nous constatons également ici la bonne concordance des résultats obtenus géométriquement avec ceux obtenus directement à partir des clichés de diffraction. Nous n'avons pas pu attribuer de plan réticulaire à la distance 4,12 Å, à laquelle semblent correspondre les valeurs 3,87 - 3,83 - 3,79 - 3,75 Å dans le cas de l'acétate.

Cette construction nous permet de donner également les paramètres de la maille du triacrylate

$$\begin{aligned} a &= 17,1 \text{ Å} \\ b &= 10,3 \text{ Å} \\ c &= 11,8 \text{ Å} \\ \beta &= 129^\circ \end{aligned}$$

Il est bien évident toutefois que ces valeurs ne sont données qu'en fonction de la précision avec laquelle sont déterminées les distances réticulaires et celle avec laquelle nous avons calculé la densité. Nous pouvons admettre une limite supérieure d'erreur de 5%.

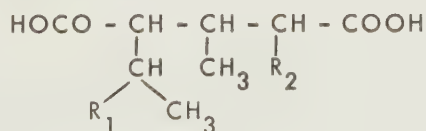
F - POLYMERISATION DES ACRYLATES DE CELLULOSE

Tous les auteurs ayant étudié les divers esters éthyléniques de la cellulose indiquent que ces derniers peuvent se réticuler suivant un mécanisme radicalaire en donnant un polymère insoluble car tridimensionnel.

Par exemple, le mécanisme de la réticulation des crotonates de cellulose peut être le suivant :



où R_1 et R_2 sont fonction seulement des radicaux libres initiateurs de la polymérisation. Il est évident également que cette réaction peut avoir lieu entre des groupements ester insaturé portés par une même chaîne cellulosique. Toutefois, le mécanisme de cette réticulation doit faire intervenir d'autres réactions, car une étude chromatographique des produits de saponification d'acétocrotonates de cellulose, réticulés au moyen de divers peroxydes, a montré qu'il existait parmi ces produits, outre des diacides du type :



des diacides, oxydables par le permanganate et qui possèdent donc une fonction éthylénique ou peroxyde, dont l'existence n'est pas prévue par le mécanisme ci-dessus (65, 79).

Des essais préliminaires nous ont montré que les acrylates comme les autres esters éthyléniques de la cellulose, se polymérisaient en solution, en présence d'azobisisobutyronitrile, sous l'influence de radiations ultraviolettes ou par décomposition thermique, soit du même catalyseur, soit de peroxyde de méthyléthylcétone ou de peroxyde de benzoyle. L'étude de ces polymères réticulés se révélant délicate du fait de leur insolubilité, nous avons préféré étudier leur réaction de formation en solution.

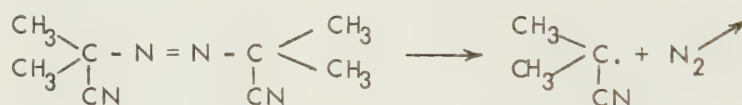
Toutefois, selon la concentration en polymère réticulable, on peut prévoir deux types de réticulation :

- si la solution est suffisamment diluée, les réactions de polymérisation vont s'effectuer de préférence entre des groupements appartenant à la même chaîne, en formant des cycles, sans qu'il y ait de changement appréciable de la masse moléculaire. Cette formation de liaisons transversales internes va produire une diminution des dimensions de la pelote formée par la macromolécule et en conséquence un abaissement de la viscosité intrinsèque, si les cycles formés sont suffisamment grands.

- au contraire, si la solution est bien plus concentrée, des réactions de réticulation entre chaînes vont pouvoir avoir lieu. Il y aura une augmentation considérable de la masse moléculaire et formation d'un réseau tridimensionnel insoluble qui précipitera sous forme de gel. La viscosité intrinsèque dans ce cas, va donc augmenter et tendre vers l'infini (80).

Nous avons alors abordé l'étude de la polymérisation des solutions d'acrylates en suivant leur viscosité. Ceci est évidemment possible dans le cas des solutions diluées, mais en revanche ces mesures deviennent rapidement impossible dans le cas de solutions concentrées par suite de la précipitation du réseau tridimensionnel insoluble. Aussi, dans ce cas, nous nous sommes bornés à déterminer le temps nécessaire pour atteindre une gélification complète de la solution dans des conditions déterminées de polymérisation.

Le catalyseur que nous avons principalement utilisé est l'azobisisobutyronitrile qui a été recristallisé, avant emploi, dans l'éther éthylique. En solution, ce catalyseur est susceptible de se décomposer en radicaux libres pouvant initier des polymérisations vinyliques :



Cette décomposition peut être accélérée par élévation de température ou par irradiation ultraviolette en utilisant la raie 3660 Å d'un arc à vapeur de mercure (81). De ce fait, nous avons pu examiner deux types d'initiation pour ces réactions de réticulations. Malheureusement, comme il nous était impossible d'obtenir de grandes quantités du même polymère, nous avons été obligés de limiter le nombre de nos essais sur un échantillon donné.

1 - Cas des solutions concentrées

Nous opérons dans ce cas sur des solutions contenant environ 1 g de polymère dans 20 ml de solvant. La quantité de catalyseur, calculée par rapport au poids du polymère est ajoutée à ces solutions avant la mise en réaction.

Décomposition thermique du catalyseur

L'acrylate de cellulose utilisé ici est peu différent du triester (50,6% d'acryle). Nous avons utilisé comme solvant un mélange nitrométhane-éthanol 9-1 en volume.

Les solutions contenues dans des tubes de verre bouchés émeri, sont portés à la température convenable et nous avons noté le temps d'apparition du gel homogène résultant de la réticulation. Les résultats obtenus sont les suivants :

Pourcentage de catalyseur	Température (°C)	Temps de gélification en minutes
2	78	50
5	78	10
2	65	80

En utilisant du peroxyde de méthyléthylcétone, nous avons observé une gélification totale au bout de 15 minutes en opérant à 78° C avec 5% de catalyseur.

Décomposition par irradiation ultraviolette

La lumière ultraviolette utilisée pour décomposer le catalyseur est la lumière de Wood émise par une lampe MAZDA MAW 125.

L'acrylate de cellulose que nous avons utilisé pour ces essais possède un degré de substitution de 2,75 (48,9% d'acryle). Ses solutions, dans le chlorure de méthylène, sont contenues elles aussi dans des tubes bouchés émeri en verre Pyrex. Ce dernier peut être utilisé car il n'absorbe le rayonnement ultraviolet qu'en dessous de 3300 Å (82).

Nous avons observé là encore le temps d'obtention d'un gel homogène. Les résultats sont les suivants :

Pourcentage de catalyseur	Temps de gélification en minutes
2	75 à 80
5	50
10	20

Par suite de la chaleur dégagée par la lampe de Wood, ces réactions sont effectuées à une température de 30° C. Nous avons vérifiée, en soumettant des témoins à cette température, que son influence ne provoque pas de réaction.

Dans tous les cas, en poursuivant soit le chauffage, soit l'irradiation, nous avons observé que le gel homogène se fractionnait et même se rétractait au bout d'un certain temps. Ceci semble indiquer que la réaction se poursuit en phase gélifiée et que le taux de réticulation augmente.

2 - Cas des solutions diluées

Nous avons utilisé ici des solutions dix fois plus diluées, c'est-à-dire contenant moins de 0,1 g d'ester dans 20 ml de solvant.

Nous avons pensé pouvoir observer une diminution de la viscosité par suite du resserrement de la pelote dû au pontage interne ainsi que l'on fait KUNH et BALMER (83) en réticulant des solutions diluées d'alcool polyvinylique par la paraphthalaldéhyde.

Bien que nous ayons utilisé diverses conditions de polymérisation, la viscosité des différentes solutions ne varie pratiquement pas. Il est certain que la rigidité de la chaîne cellulosique peut expliquer que nous n'ayons pas retrouvé des résultats analogues à ceux obtenus avec une molécule beaucoup plus déformable comme celle de l'alcool polyvinylique, soit qu'il n'y ait pas eu de réticulation, soit que celle-ci se soit effectuée sur des groupements acryle relativement voisins. Dans ce cas, il ne se produit pas de modification importante dans le resserrement de la pelote, dont les dimensions restent pratiquement inchangées.

G - PROPRIETES MECANIQUES

L'un des buts de notre travail était l'étude des films obtenus à partir des acrylates de cellulose et l'influence de la réticulation sur leurs propriétés.

D'une manière générale, il faut pour obtenir des films ayant de bonnes propriétés mécaniques, que la substance filmogène ait une masse moléculaire suffisamment grande et surtout qu'il n'y ait pas de fractions de bas poids moléculaire. C'est ainsi que des nitrocelluloses ayant subi 7 ou 10 tours de fractionnement, de masse moléculaire viscosimétrique 11.500, donnent déjà des films résistants (49).

Pour notre part il a été difficile de préparer des films ayant de bonnes propriétés. Ces films sont obtenus par évaporation sur une plaque de verre d'une solution du polymère. Les essais que nous avons effectués conduisent, soit à l'obtention de petits fragments de films épais résultant de craquelures au cours du séchage des solutions, soit à l'obtention de films très minces dans le cas de solutions moins concentrées. Ces derniers n'ont pas de bonnes propriétés mécaniques après leur décollement de la plaque sur laquelle ils sont produits, bien que nous les ayons décollés par immersion du support dans l'eau pour éviter les ruptures ainsi que le recommandent MEFFROY-BIGET et NICCO (84).

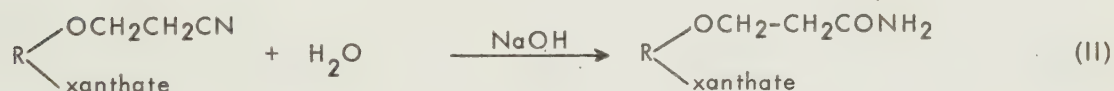
Ce manque de cohésion pouvait être attribué à une trop grande rigidité du polymère, ce qui rendrait le film cassant; mais l'addition de plastifiants, tels le sébacate d'octyle ou le phthalate de n-butyle, n'améliore pas les résultats obtenus précédemment. Cette absence de qualités mécaniques doit être attribuée pour une part à la faible masse moléculaire des échantillons étudiés qui est de l'ordre de 30.000 (x), mais surtout à la présence de fractions de bas poids moléculaire, car nos échantillons n'ont pu être fractionnés par suite de la facilité avec laquelle ils deviennent insolubles par oxydation. Or déjà, la présence de 3% de petites molécules suffit à modifier de façon très importante les propriétés mécaniques de fils ou de films (85).

(x) correspondant à un degré de substitution de 2,5 pour un $\overline{DP} = 100$.

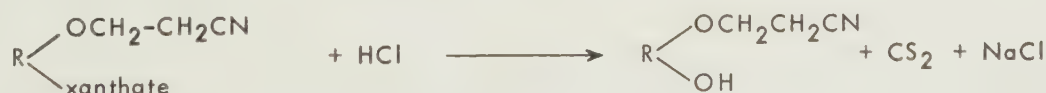
IV - ACRYLATES DE CYANOETHYLCELLULOSE

Nous avons vu qu'une dégradation trop forte, en provoquant la formation de fractions de bas poids moléculaire, rend les acrylates de la cellulose impropres à la préparation de vernis utilisables. Comme il semblait difficile de pouvoir améliorer les conditions de l'estérification de façon à pallier cet inconvénient, nous avons préféré opérer dans des conditions moins dégradantes sur des dérivés celluloses de haut poids moléculaire. Notre choix s'est porté sur les cyanoéthylcelluloses.

Nous avons obtenu ces dernières en faisant agir l'acrylonitrile sur une solution de viscose ainsi que le recommande Mc GREGOR (87) (87). La réaction est complexe, car la formation du cyanoéthylxanthate de cellulose, réaction (I), s'accompagne de réactions secondaires (II) et (III) :

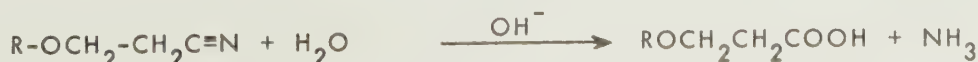


Toutefois en opérant entre 10 et 20°C les réactions (II) et (III) sont limitées et il se forme seulement le xanthate de cyanoéthylcellulose. La cyanoéthylcellulose est obtenue par neutralisation du mélange réactionnel par l'acide chlorhydrique :



Elle précipite en filaments blancs qui sont lavés soigneusement à l'eau puis séchés.

De cette façon nous avons obtenu, selon la durée de maturation de la viscose, la quantité d'acrylonitrile et le temps de réaction, des cyanoéthylcelluloses dont le degré de substitution est compris entre 1,4 et 1,85. Ces valeurs sont obtenues par dosage de l'azote après hydrolyse alcaline du produit par de la soude à 10% à l'ébullition :



Dans ces conditions, l'hydrolyse est totale (86). L'ammoniac, qui se dégage, entraîné par de la vapeur d'eau et par un barbotage d'azote, est recueilli dans de l'acide sulfurique titré. Les cyanoéthylcelluloses ainsi obtenues sont solubles dans les solutions alcalines diluées. Les plus substituées se dissolvent dans un mélange en volumes égaux eau-acétone, dans le diméthylformamide et la pyridine.

Nous avons tenté de les estérifier de plusieurs manières.

Nous avons tout d'abord utilisé un milieu hétérogène en opérant dans le benzène à 25°C avec de l'acide sulfurique comme catalyseur. L'accroissement du degré de substitution, de l'ordre de 0,3, est faible et les caractères de solubilité des produits obtenus, sont analogues à ceux des produits de départ. Ceci est normal car la cyanoéthylcellulose n'est même pas gonflée par le benzène. Il ne peut donc y avoir qu'une réaction superficielle.

Nous avons alors opéré en solution.

Dans le diméthylformamide, en présence d'acide sulfurique et à 25°C avec une cyanoéthylcellulose de degré de substitution 1,8, nous n'avons observé aucune modification.

Nous avons ensuite opéré dans la pyridine à 65°C et sans catalyseur, mais nous n'avons pas poursuivi ces essais, les produits récupérés étant inutilisables car fortement colorés en brun, gélatineux, et contenant de l'anhydride polymérisé. D'après l'allure des courbes de titrage, toutes les fonctions alcool libres avaient été estérifiées au cours de ces réactions.

CONCLUSION

Nous avons préparé des acrylates de cellulose en faisant réagir l'anhydride acrylique sur de la cellulose prétraitée en présence de catalyseurs divers. Si l'anhydride n'est pas dilué dans un solvant inerte il y a polymérisation de l'ensemble du mélange réactionnel et l'acrylate qui a pu se former n'est pas isolable.

En revanche l'estérification en milieu dilué se réalise parfaitement. Nous avons montré que la vitesse d'estérification dépend du prétraitement que subit la cellulose, qui provoque un écartement plus ou moins grand des chaînes macromoléculaires entraînant une augmentation plus ou moins importante de cette vitesse.

C'est ainsi qu'un simple gonflement à l'acide formique est moins actif qu'une mercerisation suivie d'une "inclusion" de benzène ; une inclusion au chlorure de méthylène se révèle encore plus efficace car ce solvant est capable de dissoudre les acrylates au fur et à mesure qu'ils se forment.

Le rôle du catalyseur est également très important. L'acide sulfurique doit être utilisé en quantité notable pour que l'on puisse avoir une estérification satisfaisante dans un délai de quelques heures. En revanche, l'acide perchlorique provoque une estérification extrêmement rapide avec des quantités moindres. Cette activité beaucoup plus grande est peut être attribuable à une différence d'action catalytique, mais elle doit surtout provenir de la dissociation beaucoup plus poussée de l'acide perchlorique dans le milieu réactionnel.

Nous avons montré que ces réactions d'estérification ne sont pas accompagnées de greffages sur les doubles liaisons des acrylates formés, ceux-ci pouvant donner lieu cependant dans certaines conditions, à une réticulation qui les rend insolubles.

Nous avons également établi que ces réactions d'estérification s'accompagnent de dégradations de la chaîne cellulosique qui augmentent avec la quantité de catalyseur utilisé. Elles sont plus importantes dans le cas de l'acide perchlorique. Ces dégradations ne permettent pas de réaliser des films résistants à partir des acrylates de cellulose par suite de la présence de fractions de faibles masses moléculaires.

Comme la plupart des triesters cellulosiques, les acrylates très substitués sont des composés ayant une bonne cristallinité ainsi que l'indiquent leurs clichés de diffraction de rayon X. Nous avons pu retrouver à partir de ces clichés la maille de ces composés par une méthode qui s'est trouvée justifiée dans le cas des triacétates.

Nous avons pu polymériser en solution, dans différentes conditions, ces acrylates de cellulose qui précipitent alors sous forme de gels translucides compacts.

Les spectres infra-rouge obtenus à partir de ces produits réticulés ne montrent aucune modification par rapport à ceux des esters de départ non réticulés, probablement par suite du faible taux de pontage suffisant pour entraîner l'insolubilisation.

Enfin, nous avons préparé des acrylates de cyanoéthylcellulose.



REFERENCES

- (1) C.J. MALM et C.R. FORDYCE - Ind. Eng. Chem. 32, 405 (1940).
- (2) U.S.P. 1 587 060 EASTMANN KODAK C° (1927).
U.S.P. 1 690 620 EASTMANN KODAK C° (1928).
B.F. 684 759 SOCIETE RHONE-POULENC (1929).
B.F. 684 550 SOCIETE RHONE-POULENC (1929).
B.F. Add. 37 606 SOCIETE RHONE-POULENC (1929).
- (3) H. ENGELMANN et F. EXNER - Makromol. Chemie 23, 233 (1957).
- (4) A.A. BERLIN et T.A. MAKAROVA - Zhur. Obshchei Khim., 21, 1267 (1951).
- (5) U.S.P. 2 175 357 E.I. du PONT de NEMOURS (1939).
- (6) B.P. 693 111 CLUETT, PEABODY & C° (1953).
U.S.P. 2 789 030 C.A. FETSCHER (1957).
- (7) G. CHAMPETIER - Dérivés Cellulosiques (Dunod) 169 (1954).
- (8) B.P. 20 527 A. WOHL (1913).
- (9) B.P. 263 939 H. DREYFUS (1928).
- (10) H. STAUDINGER et W. DÖHLE - J. prakt. Chem. 161, 219 (1942).
- (11) K. HESS, W. WELTSIEN et MESSNER - Ann. 435, 65 (1923).
- (12) H. OST - Z. Angew. Chem. 19, 993 (1906); 25, 1469 (1912); 32, 67 (1919).
- (13) R.L. WHISTLER et A. JEANES - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 317 (1943).
- (14) F.B. CRAMER, T.S. GARDNER et C.B. PURVES - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 319 (1943).
- (15) A.B. GREEN et A.G. PERKIN - J. Chem. Soc. (London) 89, 811 (1906).
85, 1462 (1904).
87, 107 (1905).
91, 1230 (1907).
- (16) L.B. GENUNG et R.C. MALLATT - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 369 (1941).
- (17) E. OTT et H.M. SPURLIN - Cellulose and Cellulose derivatives 2me Ed. (Interscience) 1396 (1954).
- (18) M. BATTEGAY et J. PENCHE - Bull. Soc. Chim. 45, 132, (1929).
- (19) W.L. BARNETT - J. Soc. Chem. Ind. 40, 9, (1921).
- (20) C.J. MALM, L.B. GENUNG, R.F. WILLIAMS Jr. et M.A. PILE - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 501, (1944).
- (21) M. LAVALOU - Ann. Chim. 6, 835 (1961).
- (22) G. GARETTO et A. RUFFONI - Anal. Chem. 27, 400 (1955).
- (23) E. OTT et H.M. SPURLIN - Cellulose and Cellulose derivatives 2me Ed. (Interscience) 140 (1954).
- (24) A. VERLEY et F. BÖLSING - Ber. 34, 3354 (1901).
- (25) C.J. MALM, L.B. GENUNG et R.F. WILLIAMS Jr. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 935 (1942).
- (26) C.J. MALM, L.G. TANGHE, B.C. LAIRD et G.D. SMITH - Anal. Chem. 26, 188 (1954).
- (27) D. HOLDE et I. TACHE - Chem. Zentr. 45, 949 (1921).
- (28) A. ARBUZOVA, S.A. PLOTKINA et V.N. EFREMOVA - Zhur. Obshchei Khim. 26, 1124 (1956).
- (29) W. AUTENRIETH et P. SPIESS - Ber. 34, 186 (1901).
- (30) A.E. TSCHITSCHIBABINE - Chem. Zentr. 11, 543 (1901).
- (31) A. Ya. YAKUBOVICH, L.J. MÜLLER et M.V. BAZILEVSKY - Zhur. Obshchei Khim. 30, 1274 (1960).
- (32) B.P. 834 357 B.F. GOODRICH C° (1960).
- (33) C. MOUREU - Ann. Chimie (7), 2, 161 (1894).
- (34) H. STEMPER, R.P. CROSS et R.P. MARIELLA - J. Am. Chem. Soc. 72, 2299 (1950).
- (35) C.E. REHBERG, M.B. DIXON et C.H. FISHER - J. Am. Chem. Soc. 67, 209 (1945).
- (36) H.C. BROWN - J. Am. Chem. Soc. 60, 1325 (1938).
- (37) J. ELLES - Thèse Strasbourg (1958).
- (38) G. CHAMPETIER - Dérivés Cellulosiques (Dunod) 81 (1954).
- (39) G. CHAMPETIER - Dérivés Cellulosiques (Dunod) 187 (1954).
- (40) H.W. MELVILLE - Proc. Roy. Soc. (London) A 167, 99 (1938).
- (41) G. CHAMPETIER - Dérivés Cellulosiques (Dunod) 218 (1954).
- (42) H. KRÄSSIG et E. SCHROTT - Makromol. Chem. 13, 179 (1954).
- (43) C.A. JULANDER et I. JULANDER - TAPPI 40, 926 (1957).
- (44) J. SEBILLE-ANTHOINE - C.R. Acad. Sc. 252, 3797 (1961).
- (45) E. OTT et H.M. SPURLIN - Cellulose and Cellulose derivatives - 2me Ed. (Interscience) 1422 (1954).
- (46) E. OTT et H.M. SPURLIN - Cellulose and Cellulose derivatives - 2me Ed. (Interscience) 770 (1950).
- (47) C.J. MALM, L.J. TANGHE et B.C. LAIRD - Ind. Eng. Chem. 38, 77 (1946).
- (48) G. PETITPAS - Mem. Serv. Chim. Etat 31, 178 (1944).
- (49) A.M. MEFFROY-BIGET - J. Chim. - Phys. 55, 493 (1958).
- (50) M. NICOLAS - Ass. Techn. Ind. Papetière 5, 80 (1951).
- (51) H. STAUDINGER et I. JURISCH - Ber. 71 B, 2283 (1938).
- (52) A.F. MARTIN - Am. Chem. Soc. Meeting. Memphis. (1942).
- (53) W. KUHN - Kolloid Z. 62, 260 (1933); 68, 2 (1934); 76, 258 (1936).
- H. MARK - Der feste Körper (Hirzel) 103 (1938).
- R. HOUWINK - J. prakt. Chem. 157, 15 (1940); 155, 241 (1940).
- H. STAUDINGER et A.W. SOHN - J. prakt. Chem. 155, 177 (1940).
- (55) HERZOG et DERIPASKO - Cellulose Chemie 13, 25 (1932).
- (56) KRAEMER - Ind. Eng. Chem. 30, 1200 (1938).
- (57) A. SOOKNE et M. HARRIS - Ind. Eng. Chem. 37, 475 (1945).
- (58) W. BADGLEY et H. MARK - J. Phys. & Colloid Chem., 51, 58 (1947).
- (59) H. PHILIPP et C. BJORK - J. Polym. Sc. 6, 549 (1951).
- (60) J. TAMBLIN, D. MOREY et R. WAGNER - Ind. Eng. Chem. 37, 573 (1945).
- (61) L. MANDELKORN et P.J. FLORY - J. Am. Chem. Soc. 74, 2517 (1952).
- (62) L.J. BELLAMY - Infra-red of Complex Molecules (Methuen) (1958).
- (63) W.L. WALTON et R.R. HUGHES - J. Am. Chem. Soc. 79, 3985 (1957).
- (64) W.H.T. DAVISON et G.R. BATES - J. Chem. Soc. 2607 (1935).
- (65) W.M. CORBETT et J.E. Mc KAY - J. Soc. Dyers & Colourists, 77, 543 (1961).
- (66) W.A. SISSON - Ind. Eng. Chem. 30, 530 (1938).
- (67) F.D. MILES et J. CRAIK - J. Phys. Chem. 34, 2607 (1930).
- (68) K. HESS et C. TROGUS - Z. phys. Chem. B 15, 157 (1932).
- (69) E. OTT et H.M. SPURLIN - Cellulose and Cellulose derivatives - 2me Ed. (Interscience) 335, (1950).
- (70) K.R. ANDRESS - Z. phys. Chem. B 4, 190, (1929).
- (71) J.J. TRILLAT - C.R. Acad. Sc. 197, 1616 (1933).
- (72) J.J. TRILLAT - J. Phys. Le Rad. 5, 207 (1934).
- (73) K. HESS et C. TROGUS - Z. phys. Chem. B 5, 161 (1929).
- (74) W.A. BAKER, C.S. FULLER et N.R. PAPE - J. Am. Chem. Soc. 64, 776 (1942).
- (75) F. HAPPEY - J. Text. Inst. 41, T 381 (1950).
- (76) B.S. SPRAGUE, J.L. RILEY et D.H. NOETHER - Text. Res. Jour. 28, 275 (1958).
- (77) R.O. HERZOG et W. JANCKE - Z. phys. Chem. A 139, 253, (1928).
G.F. DAVIDSON - J. Text. Inst. 18, T 157 (1927).
G. Von FRANCK et W. CARO - Ber. 63, 1539 (1930).
- (78) C.J. MALM, L.B. GENUNG et J.V. FLAECKENSTEIN - Ind. Eng. Chem. 39, 1949 (1947).
- (79) W.M. CORBETT et J.E. Mc KAY - Textil Rundschau, Heft 9/10 (1961).
- (80) W. KUHN et H. MAJER - Makromol. Chemie 18/19, 239 (1955).
- (81) F.M. LEWIS et M.S. MATHESON - J. Am. Chem. Soc. 71, 747 (1949).
- (82) Documentation SOVIEL.
- (83) W. KUHN et G. BALMER - J. Polym. Sc. 165, 311 (1962).
- (84) A.M. MEFFROY-BIGET et A. NICCO - J. Chim.-Phys., 57, 393 (1958).
- (85) N. DRISCH et L. SOEP - Text. Res. Jour. 23, 513, (1953).
- (86) J. H. Mc GREGOR - J. Soc. Dyers & Colourists, 67, 66, (1951).
- (87) U.S.P. 2 482 011 COURTAULDS Ltd (1949).
J.H. Mc GREGOR et C. PUGH - Xle Congrès Int. Chim. P. et Ap. (1947).



DEUXIEME THESE

=====

Propositions données par la FACULTE

FRACTIONNEMENT DES POLYMERES PAR CHROMATOGRAPHIE

Vu et approuvé
Paris, le 1er Juin 1963
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE.

